

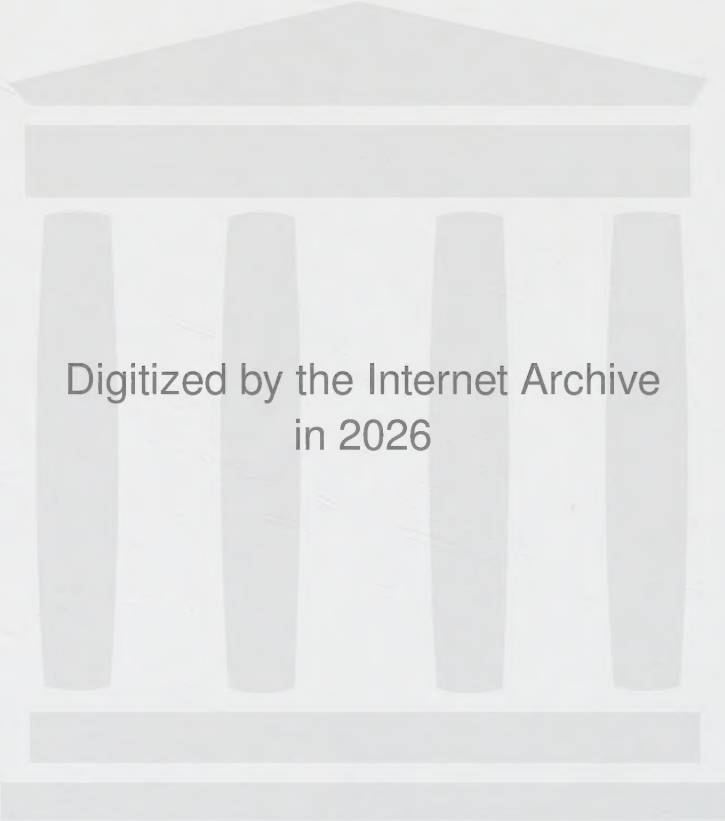
**Neue Derivate des Bicyclo[1.1.0]butans
durch Übergangsmetall-Katalyse**

Disbui. München

1988

Georg Kottirsch





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0003

Neue Derivate des Bicyclo[1.1.0]butans
durch Übergangsmetall-Katalyse

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Georg Kottirsch
aus Erding

1988

1. **Berichterstatter : Prof. Dr. G. Szeimies**
2. **Berichterstatter : Prof. Dr. R. Gompper**

Bei der Fakultät eingereicht am 10. 5. 1988

Tag der mündlichen Prüfung : 16. 6. 1988

Ich glaube nicht
an die Unvollkommenen
die glauben
daß sie das Unvollkommene
vollkommen machen können
für sich
und für die
deren Lehrer sie werden wollen

Aber wenn ich dann andere
Unvollkommene sehe
die *nicht* glauben
daß man das Unvollkommene
vollkommen machen kann
und die deshalb glauben
daß sie sich die Mühe
sparen können
es zu versuchen
dann beginne ich wieder zu glauben
an *die* Unvollkommenen
die glauben
daß sich die Mühe
immer noch
lohnern kann

(Erich Fried)

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1986 bis Februar 1988 unter Anleitung von Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München.

Herrn Szeimies danke ich herzlich für seine Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit. Durch zwanglose Regie und seiner steten Bereitschaft zur Diskussion sorgte er für ein immer optimales Arbeitsklima.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

- Meinen Freunden und Kollegen innerhalb und außerhalb des Instituts;
- den Damen und Herren des physikalischen Labors, besonders Herrn Huber für die rasche und zuverlässige Aufnahme der ^{13}C -NMR-, IR- und UV-Spektren;
- Herrn Seidl für die gewissenhafte Anfertigung der Massenspektren;
- Herrn Schulz und Frau Schwarz für die Durchführung der Mikroanalysen;
- meinen Forschungspraktikanten Franz Steinmüller, Elfriede Schuhmann, Stephen Hashmi, Gerhard Beitel, Gerhard Wagner und Theo Rein für ihre tatkräftige Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Herrn Dr. Kurt Polborn für die engagierte Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

Inhalt

Seite

A.	Einleitung und Problemstellung	i
B.	Allgemeiner Teil	5
I.	Nickelorganische Verbindungen mit Bicyclo[1.1.0]butanen	5
1.	Einführung	5
2.	Syntheseversuch	6
II.	Ni-katalysierte C-C-Kopplungen an Bicyclo[1.1.0]butanen	8
1.	Einführung	8
2.	Syntheseentwicklung	10
3.	Kopplung mit Arylhalogeniden	13
4.	Kopplung mit Heteroarylhalogeniden	17
5.	Kopplung mit Alkenylmonohalogeniden	21
6.	Kopplung mit Alkenyldihalogeniden	26
7.	Kopplung mit polyhalogenierten Olefinen	35
8.	Kopplung mit Alkinylhalogeniden	37
9.	Spezielle Kopplungen	43
10.	Abschließende Betrachtung	46
III.	Pd-katalysierte Kopplungen an Bicyclo[1.1.0]butanen	47
1.	Allgemeines	47
2.	Durchgeführte Kopplungen	48
IV.	Eigenschaften und Reaktionen der Aryl-, Alkenyl- und Alkylbicyclo[1.1.0]butane	50
1.	Spektroskopische Eigenschaften	50
1.1.	Kernresonanzspektren	50
1.2.	UV-Spektren	54
2.	Isomerisierungsreaktionen	56
2.1.	Thermolysen	56
2.1.1.	Allgemeines	56
2.1.2.	Durchführung und Ergebnisse	58
2.1.3.	Abschließende Betrachtung	64
2.2.	Photolysen	65
2.2.1.	Allgemeines	65
2.2.2.	Durchführung und Ergebnisse	66
2.3.	Übergangsmetall-katalysierte Isomerisierungen	70

2.3.1.	Allgemeines	70
2.3.2.	Durchführung und Ergebnisse	72
3.	Carben-Additionen	76
3.1.	Allgemeines	76
3.2.	Durchführung und Ergebnisse	77
4.	Addition von Iod	79
4.1.	Allgemeines	79
4.2.	Durchführung und Ergebnisse	80
5.	Synthesen von Propellanen	89
5.1.	[4.1.1]- und [3.1.1]Propellane	89
5.1.1.	Allgemeines	89
5.1.2.	Durchführung und Ergebnisse	90
5.2.	[1.1.1]Propellane	93
5.2.1	Allgemeines	93
5.2.2.	Synthese der Vorstufen	95
5.2.3.	Cyclisierung zu [1.1.1]Propellanen	100
5.2.4.	Gekoppelte [1.1.1]Propellane	103
5.2.5.	Struktur von 167	107
C.	Experimenteller Teil	110
1.	Allgemeines	110
1.1.	Physikalische Meßgeräte	110
1.2.	Bestrahlungsapparatur	110
1.3.	Lösungsmittel und Arbeitsweise	110
1.4.	Synthese der Ausgangskemikalien	111
2.	Versuch der Synthese von Nickel-Komplexen mit Tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptyl-Liganden	111
2.1.	Reaktion von Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl-lithium (1b) mit Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid ((PPh ₃) ₂ NiCl ₂)	111
2.2.	Reaktion von 7-Methyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl- lithium (6b) mit (PPh ₃)NiCl ₂	112
3.	Nickel-katalysierte Kopplungen	113
3.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift	113
3.2	Kopplung mit Arylhalogeniden	113
3.2.1.	1-Phenyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (11a) ¹¹⁾	113
3.2.2.	Versuch der Kopplung mit 9-Bromanthracen	114

3.2.3.	1,4-Bis(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)benzol (16)	114
3.2.4.	1,3-Bis(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)benzol (17)	115
3.2.5.	1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)benzol (19)	116
3.2.6.	1-Chlor-3,5-di(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)benzol (20)	117
3.2.7.	1-Methyl-2-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)benzol (21)	117
3.2.8.	1,7-Diphenyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (22)	118
3.3.	Kopplung mit Heteroarylhalogeniden	119
3.3.1.	2-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (23)	119
3.3.2.	2-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (26a)	119
3.3.3.	2-(Tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl)-thiophen(34)	120
3.3.4.	Kopplung von 1a mit 2,6-Dichlorpyridin	120
3.3.5.	Kopplung von 1a mit 2,5-Dichlorthiophen	121
3.3.6.	1-(2-Pyridyl)-7-phenyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (29)	122
3.3.7.	1-(2-Thienyl)-7-phenyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (30)	123
3.3.8.	Versuch der Synthese von 1,7-Dipyridyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptan (31)	123
3.3.9.	Versuch der Synthese von 1,7-Di(2-thienyl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (32)	124
3.3.10.	Versuch der Synthese von 1,6-Di(2-thienyl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan	125
3.4.	Kopplung mit Alkenylmonohalogeniden	125
3.4.1.	1-β-Styryltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (13)	125
3.4.2.	1-Phenyl-1-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethen (36)	126
3.4.3.	1-(Propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (12a)	126
3.4.4.	1-(Propen-2-yl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (37a)	128
3.4.5.	1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-2-methylpropen (38a)	128
3.4.6.	cis/trans-1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)propen (39a)	129
3.4.7.	Versuch der Synthese von 1-t-Butyl-1-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-hept-1-yl)ethen (40)	130
3.4.8.	1-(Cyclopent-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (41a)	130
3.4.9.	1,7-Di(propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (42)	131
3.4.10.	1,7-Di(propen-2-yl)tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hexan (43)	131
3.4.11.	1,7-Di(2-methylpropen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (44)	132
3.4.12.	cis/trans-Di(propen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (46)	133
3.4.13.	1-(Propen-2-yl)-7-(2-methylpropen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (45)	134



3.4.14.	1,7-Di(cyclopenten-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (47)	134
3.5.	Kopplung mit Alkenyldihalogeneniden	135
3.5.1.	1,1-Di(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethen (49a)	135
3.5.2.	1,1-Di(tricyclo[3.1.0.0 ^{2,6}]hex-1-yl)ethene (50)	136
3.5.3.	Kopplung von 1a mit <i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	136
3.5.4.	Reaktion von 1a mit <i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	138
3.5.5.	1-(<i>trans</i> -1-Chlorethen-2-yl)-7-(propen-2-yl)tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (55)	140
3.5.6.	1-(<i>trans</i> -1-Chlorethen-2-yl)-7-(2-methylpropen-1-yl)- tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (56)	140
3.5.7.	1-(<i>trans</i> -1-Chlorethen-2-yl)-7-(cyclopenten-1-yl)tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (57)	141
3.6.	Kopplung mit polyhalogenierten Olefinen	142
3.6.1.	Kopplung von 1a mit Trichlorethen	142
3.6.2.	Kopplung von 1a mit Tetrachlorethen	143
3.6.3.	Kopplung von 1a mit Hexachlorbutadien	143
3.6.4.	Kopplung von 1a mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclo- pentadien	143
3.7.	Kopplung mit Alkinyldihalogeneniden	143
3.7.1.	1-Phenyl-2-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethin (69a)	143
3.7.2.	1,2-Di(2-phenylethin-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (70)	144
3.7.3.	1-(Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)-2-trimethylsilylethin (71a)	145
3.7.4.	1,7-Di(2'-trimethylsilylethin-1-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan (72)	146
3.7.5.	1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethin (66a)	147
3.8.	Spezielle Kopplungen	148
3.8.1.	Synthese von 1,1-Di(7-propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept- -1-yl)ethen (78)	148
3.8.1.1.	Ausgehend von 12a	148
3.8.1.2.	Ausgehend von 49a	148
3.8.2.	Versuch der Synthese von 2,10-Di(<i>exo</i> -methylen)hepta- cyclo[9.5.0.0 ^{1,12} .0 ^{3,8} .0 ^{4,9} .0 ^{11,16}]hexadecan (79)	149
3.8.3.	Versuch der Kopplung von 1a mit 1-Chlortricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]- heptan (80)	149
4.	Palladium-katalysierte Kopplungen	149
4.1.	Allgemeine Arbeitsweise	149

4.2.	Kopplung von 1a mit Chlorbenzol	150
4.3.	Kopplung von 1a mit 1,2-Dibrombenzol	150
4.4.	Kopplung von 1a mit Trichlorethylen	151
4.5.	Kopplung von 1a mit <i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	151
4.6.	Kopplung von 1a mit 1,1-Dichlorethen	151
5.	Reaktionen der neuen Bicyclobutan-Derivate	152
5.1.	Methylierung von 53a	152
5.2.	Methylierung von 54a	153
5.2.1.	Durch Kopplung von 6a mit 52	153
5.2.2.	Durch Methylierung von 54a	153
5.3.	Synthese von Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-ylethin (68a)	154
5.3.1.	Ausgehend von 52	154
5.3.2.	Ausgehend von 71a	154
5.4.	Synthese von 1,7-Diethinyltricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (77)	155
5.5.	Synthese von 1-Brom-2-(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)- ethin (73)	155
5.5.1.	Ausgehend von 68a	155
5.5.2.	Ausgehend von 71a	156
5.6.	Thermolyse-Reaktionen	157
5.6.1.	Thermolyseapparatur	157
5.6.2.	Thermolyse von 12a	157
5.6.3.	Thermolyse von 42	157
5.6.4.	Thermolyse von 44	158
5.6.5.	Thermolyse von 47	159
5.6.6.	Thermolyse von 55	159
5.6.7.	Thermolyse von 49a	160
5.6.8.	Thermolysen von 53a , 54a , 56 und 57	160
5.6.9.	Thermolyse von 71a	161
5.6.10.	Thermolyse von 72	162
5.6.11.	Thermolyse von 77	162
5.6.12.	Thermolyse von 43	162
5.7.	Photolyse-Reaktionen	163
5.7.1.	Photolyse von 42	163
5.7.2.	Photolyse von 22	164

5.7.3.	Photolyse von 29	164
5.7.4.	Photolyse von 30	165
5.7.5.	Photolyse von 43	165
5.8.	Katalysierte Isomerisierungen	165
5.8.1.	Reaktion von 12a, 49a und 53a mit Ag(I)	165
5.8.2.	Reaktion von 53a mit Rh(I)	166
5.8.3.	Reaktion von 54a mit 118	166
5.8.4.	Reaktion von 49a mit 118	167
5.8.5.	Reaktion von 42 mit 118	168
5.8.6.	Reaktion von 66a mit 118	168
5.8.7.	Reaktion von 12a mit MgBr ₂ /Wasser	168
5.9.	Carbenadditionen an Tricycloheptyl-Olefine	169
5.9.1.	1-(1,1-Dibrom-2-methylcycloprop-2-yl)tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (128)	169
5.9.2.	1-(1,1-Dibrom-3,3-dimethylcyclopropen-2-yl)tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (129)	169
5.9.3.	1,1-Dibrom-2,2-di(tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)cyclo- propan (130)	170
5.9.4.	Reaktion von 128 mit MeLi	171
5.9.5.	Reaktion von 129 mit MeLi	171
5.10.	Addition von Iod und Iodmonochlorid (ICl)	172
5.10.1.	Addition von Iod an 12a	172
5.10.2.	Addition von ICl an 12a	173
5.10.3.	Addition von ICl an 36	173
5.10.4.	Addition von Iod an 42	174
5.10.5.	Addition von Iod an 53a	174
5.10.6.	Addition von Iod an 54a	175
5.10.7.	Addition von Iod an 69a	175
5.10.8.	Addition von Iod an 68a	176
5.11.	Reaktionen der Iod- bzw. ICl-Addukte	177
5.11.1.	Reaktion von 145a/145a mit LiAlH ₄	177
5.11.2.	Reaktion von 147a mit Butyllithium	178
6.	Propellan-Synthesen	179
6.1.	[4.1.1]- und [3.1.1]Propellane	179

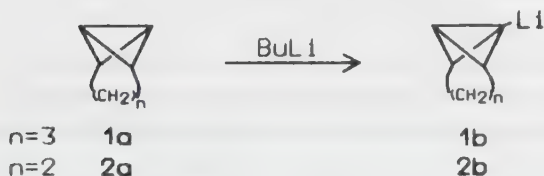
6.1.1.	Synthese von 10- <i>exo</i> -Methylen-2,2-dicyclopentadienyl-2-titanaheptacyclo[9.5.0.0 ^{1,12} .0 ^{3,8} .0 ^{3,9} .0 ^{4,9} .0 ^{11,16}]hexadecan (157b)	179
6.1.2.	Synthese von 2,2-Dimethyl-2-sila-10- <i>exo</i> -methylenheptacyclo[9.5.0.0 ^{1,12} .0 ^{3,8} .0 ^{3,9} .0 ^{4,9} .0 ^{11,16}]hexadecan (157a)	179
6.1.3.	Versuch der Synthese von 10- <i>exo</i> -Methylen-2-oxa-heptacyclo[9.5.0.0 ^{1,12} .0 ^{3,8} .0 ^{3,9} .0 ^{4,9} .0 ^{11,16}]hexadecan	181
6.1.4.	Photolyse von 157b	181
6.1.5.	Reaktion von 53b mit Titanocendichlorid	181
6.1.6.	Reaktion von 53b mit Dimethyldichlorsilan	182
6.2.	[1.1.1]Propellane	182
6.2.1.	Synthese von 1-Brom-7-(propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (12d)	182
6.2.2.	Synthese von 1-Brom-7-(2-Methylpropen-1-yl)tricyclo-[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (38d)	183
6.2.3.	Synthese von 1-Brom-7-(cyclopenten-1-yl)tricyclo-[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (41d)	184
6.2.4.	Addition von Iod an 12d	184
6.2.5.	Addition von Iod an 41d	185
6.2.6.	Reaktion von 137b mit LiAlH ₄	185
6.2.7.	Reaktion von 165a mit LiAlH ₄	186
6.2.8.	Reaktion von 12d mit Kaliumphenolat	187
6.2.9.	Reaktion von 12d mit Aceton-Natrium	187
6.2.10.	Reaktion von 137b mit Methylolithium (MeLi)	188
6.2.11.	Reaktion von 165a mit MeLi	189
6.2.12.	8,8-Dimethyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (160c)	189
6.2.13.	8-Phenoxymethyl-8-methyl-tetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (160d)	189
6.2.14.	Versuch der Synthese von 4-(8-Methyltetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan-8-yl)butan-2-on (160e)	190
6.3.	Gekoppelte [1.1.1]Propellane	191
6.3.1.	Synthese von <i>cis</i> -1,2-Di(7-bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethen (53c)	191
6.3.2.	Synthese von 1,2-Di(7-bromtricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yl)ethin (66c)	191

6.3.3.	Addition von Iod an 53c	192
6.3.4.	Additon von Iod an 66c	193
6.3.5.	8,8'-Bis(tetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan) (167)	193
6.3.6.	Versuch der Synthese von 8,8'-Bis(8-methylentetracyclo- [5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (168)	194
Anhang		195
Röntgenstrukturanalyse des gekoppelten [1.1.1]-Propellans 167		195
Zusammenfassung		201
Literaturverzeichnis		204

A. Einleitung und Problemstellung

Die Synthese des ersten Bicyclo[1.1.0]butans gelang Wiberg und Ciula¹⁾ im Jahre 1959. In der Folgezeit zeigten Chemiker ein wachsendes Interesse an dieser Verbindungsklasse. Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse in diesem hochgespannten Molekül und die sich daraus ergebende Reaktionsfreudigkeit bei thermischer und photolytischer Belastung, sowie unter dem Einfluß von Säure- und Metallionen-Katalyse, standen im Mittelpunkt der Forschungen. Die Untersuchungen erforderten eine Vielzahl an Derivaten des Bicyclobutans, was wiederum die Entwicklung neuer Synthesen zur Folge hatte.

Zwei relativ einfach und in guten Ausbeuten zugängliche Bicyclobutan-Derivate hatte man mit den Tricyclen **1a**²⁾ und **2a**³⁾ schon früh gefunden. In beiden Systemen ist eine weitere Derivatisierung aufgrund der leichten Deprotonierbarkeit der Brückenkopf-Positionen mit starken Basen wie n-Butyllithium (BuLi) zu den Lithium-Derivaten **1b** bzw. **2b** möglich.



Die leichte Deprotonierbarkeit, d.h. die relativ hohe Acidität der Brückenkopf C-H Bindung wurde von Closs und Mitarbeitern mit dem hohen 2s-Charakter dieser Bindung erklärt⁴⁾.

Ausgehend von **1b** bzw. **2b** erhält man durch nucleophilen Angriff an elektrophile Substrate neue Substituenten wie CO_2H ⁵⁾, CO_2CH_3 ⁶⁾, CH_3 ⁵⁾, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁷⁾, CN , Cl , Br oder Iod ⁸⁾ an den Brückenkopf-Positionen.

Eine weitere Methode zur Einführung neuer Reste in **1a** bzw. **2a** nutzt einen Eliminierungs- Additions-Mechanismus⁹⁾.

Die Umsetzung von Brückenkopf-halogenierten Tricyclen mit zwei Äquivalenten eines stark basischen Nucleophils (Nu^-) ergibt nach Halogenwasserstoff-Abspaltung ein Brückenkopf-Olefin, welches nachfolgend durch das Nucleophil abgefangen wird (siehe Schema 1).

Schema 1 :



Reicht die Basizität des Nucleophils nicht aus, das Brückenkopf-Olefin zu generieren, können dafür sperrige Basen wie z.B. Lithiumdiisopropylamid¹⁰⁾ verwendet werden. Auf diese Weise konnte man Phenyl-¹¹⁾, Thienyl-¹²⁾, Pyridyl-¹²⁾ oder Vinylreste¹²⁾ an die Brückenkopf-Positionen von **1a** knüpfen.

Als dritte Möglichkeit der Derivatisierung sei noch die Cuprat-Kopplung¹³⁾ angeführt. Die durch Reaktion von **1b** bzw. **2b** mit Kupfersalzen erhaltenen Cuprate werden mit organischen Halogeniden gekoppelt.



Eine beachtliche Zahl an Substituenten wurden mit diesen Methoden in **1a** bzw. **2a** eingeführt, doch zeigen alle drei Wege auch deutliche Einschränkungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit.

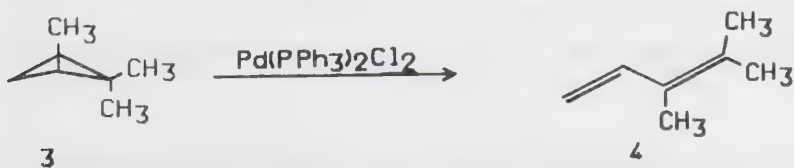
Eine solche Einschränkung wird deutlich bei der Einführung von ungesättigten Substituenten wie Aryl- oder Alkenylresten. Der

Weg über den Eliminierungs-Additionsmechanismus erfordert erst die Synthese der Brückenkopf-Halogenide und verläuft nicht immer mit befriedigenden Ausbeuten. Eine nochmalige Substitution am zweiten Brückenkopf ist nicht möglich. Ebenso ungeeignet sind diese Methoden für die Darstellung von Alkynyl-Derivaten der Bicyclobutane. Gerade aber ungesättigte Substituenten wären von großem Interesse, da man eine Wechselwirkung der π -Systeme der Substituenten mit der zentralen Bindung im Bicyclobutan, der ebenfalls ein hoher π -Charakter zugeschrieben wird¹⁴⁾, zu erwarten hätte. Diese Wechselwirkung könnte die Reaktivität der Bicyclobutan-Einheit beeinflussen.

In den letzten 10 - 15 Jahren wurde eine Reihe von neuen C-C-Kopplungsreaktionen mittels Übergangsmetall-Katalysatoren entwickelt¹⁵⁾, wobei hauptsächlich Nickel(Ni)- und Palladium(Pd)-Katalysatoren eingesetzt wurden. Bei diesen Reaktionen werden vor allem Aryl-, Alkenyl- und Alkynylhalogenide mit metallorganischen Verbindungen unter milden Bedingungen und in guten Ausbeuten gekoppelt.

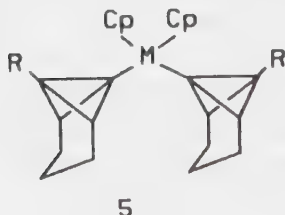


Warum solche Reaktionen bis jetzt nicht auf Bicyclobutane übertragen wurden, liegt vermutlich an der Eigenschaft dieser Verbindungen durch Metallionen-Katalyse zu weniger gespannten Systemen zu isomerisieren. So ergibt z.B. das Bicyclobutan **3** in Gegenwart von nur 3 Molproz. Dichlordi(triphenylphosphin)Pd(II) ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) das Butadien-Derivat **4**¹⁶⁾.



Unter Ni(0)-Katalyse reagieren Bicyclobutane über eine intramolekulare Retrocarben-Addition zu reaktiven Allylcarben-Ni(0)-Intermediaten, die durch Cycloaddition an elektronenarme Doppelbindungen abgefangen werden können¹⁷⁾.

Die erfolgreiche Synthese der Komplexe 5a- 5d mit Bicyclobutan-Derivaten als Liganden der Übergangsmetalle Titan(Ti), Zirkon (Zr) und Hafnium(Hf), in denen vierwertige Metallionen als Brückenkopfs substituenten tragbar waren¹⁸⁾, gab Grund zur Annahme, daß durch die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen auch Metall-katalysierte Kopplungen an Bicyclobutanen möglichen sind.



	5a	5b	5c	5d
R	H	Me	H	H
M	Ti	Ti	Zr	Hf

Cp = Cyclopentadienyl

In Analogie zu den bekannten Alkyl- und Arylkomplexen des Typs $(PPh_3)_2NiR_2$ ¹⁹⁾ sollte zunächst überprüft werden, ob sich Bicyclobutane ebenfalls als Liganden solcher Komplexe eignen. Bei thermischer Belastung spalten diese Verbindungen sehr leicht ihre Alkyl- bzw. Arylliganden unter C-C-Kopplung über eine reduktive Eliminierung ab¹⁹⁾. Verhielten sich Bicyclobutyl-Liganden analog, hätte man einen neuen Weg zu gekoppelten Bicyclobutanen gefunden.



Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es zu klären, inwieweit das breite Spektrum der Ni- und Pd-katalysierten C-C-Kopplungsreaktionen auf das Bicyclobutan-System übertragbar ist.

Eine erfolgreiche Übertragung würde einfach oder zweifach Brückenkopf-substituierte Aryl-, Alkenyl- und Alkynyl-Derivate der Bicyclobutane **1a** und **2a** leicht zugänglich machen.

Diese Verbindungen sollten ein großes Reaktionspotential hinsichtlich Thermolyse, Photolyse und Metallionen-katalysierten Isomerisierungen besitzen. Eine etwaige Konjugation der Zentralbindung im Bicyclobutan mit dem π -System der Substituenten könnte die Reaktivität der erhaltenen Verbindungen merklich beeinflussen.

B. Allgemeiner Teil

I. Nickelorganische Verbindungen mit Bicyclo[1.1.0]butanen

1. Einführung

Nickel-Komplexe vom Typ $(PR'_3)_2NiR_2$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$) können durch einfache Reaktion der Alkyl- bzw. Aryllithiumbasen mit den Halogen-Ni-Komplexen $(PR'_3)_2NiX_2$ ($X = Cl, Br$) bei tiefer Temperatur erhalten werden^{19, 20}.



Diese Komplexe zeigen eine geringe thermische Stabilität und spalten bei höheren Temperaturen ihre Alkyl- bzw. Arylreste ab. Je nach Ligandentyp erhält man Produktgemische durch reduktive Kopplung oder β -Wasserstoff-Transfer und, falls kein β -H vorhanden ist, auch durch γ -H-Transfer¹⁹. Die Thermolyse von Arylkomplexen, die kein aktives β - oder γ -H besitzen, verläuft übersichtlicher²¹.



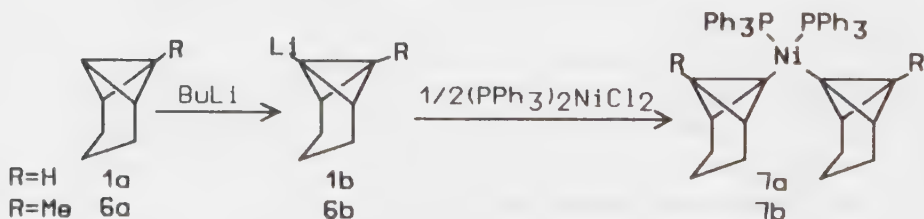
(Et = Ethyl, Ar = Aryl)

Arylkomplexe ergeben ausschließlich eine reduktive Kopplung zu Biphenylen.

Da eine Vielzahl an stabilen Komplexen des Typs $(PR'_3)_2NiR_2$ isoliert wurden, lag es nahe, auch Bicyclobutan-Derivate als Liganden einzusetzen.

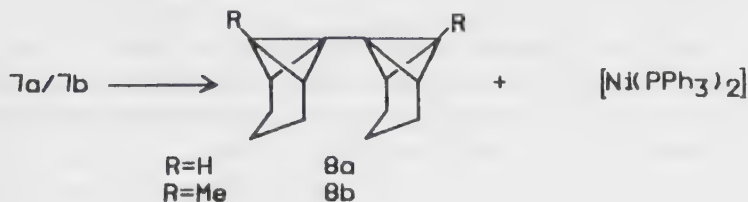
2. Syntheseversuch

In Analogie zur Darstellung der Komplexe **5a** - **5d** und zur Synthese der bekannten Ni(II)-Alkyl- bzw. Aryl-Komplexe sollte die Reaktion der Lithiumverbindungen **1b** bzw. **6b** mit $(PPh_3)_2NiCl_2$ die gewünschten Komplexe **7a** und **7b** ergeben.

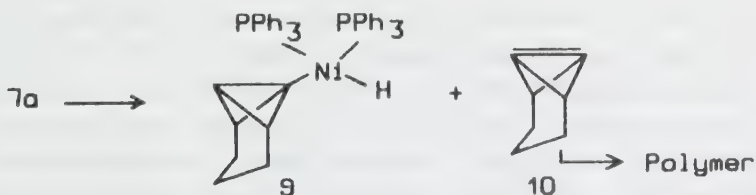


Nach Zugabe von $(PPh_3)_2NiCl_2$ zur etherischen Lösung von **1b** bzw. **6b** bei $-40^\circ C$ erhielt man einen zunächst orangen, sich dann nach Braun verfärbenden Niederschlag. Dies deutete bereits eine Zersetzung von **7a** bzw. **7b** an, da die analogen Ni-Alkyl-Komplexe immer als gelbe Lösungen vorlagen¹⁹⁾. Dagegen findet man bei Anwesenheit von Ni(0)-Spezies meist orange-braune Niederschläge²²⁾. Der abgefrittete Feststoff zeigte im 1H -NMR-Spektrum, wie erwartet, breite Signale im Aromatenbereich. Die Aufarbeitung der Filtrate ergab in beiden Fällen in einer Ausbeute von 25 % die gekoppelten Tricyclen **8a** bzw. **8b**. Man kann somit davon ausgehen, daß **7a** bzw. **7b** als instabile Zwischenstufen existierten, aber durch reduktive

Eliminierung der Tricycloheptyl-Liganden die gekoppelten Bicyclobutane **8a** bzw. **8b** entstanden.



Bei der Destillation von **8a** bzw. **8b** fiel ein auffallend großer Anteil polymeren Materials an. Die Ursache hierfür könnte eine Ni-induzierte Polymerisation von **8a** bzw. **8b** gewesen sein, da im Filtrat sicher noch $\text{Ni}(0)$ -Spezies gelöst waren. Denkbar wäre allerdings auch eine Polymerisation ausgehend von **7a** bzw. **7b**. So ergäbe ein β -H-Transfer in **7a** unter Bildung des Hydrid-Komplexes **9** ein instabiles Brückenkopf-Olefin **10**, das unter den Reaktionsbedingungen polymerisieren könnte.



Ein ähnlicher Mechanismus ließe sich ausgehend von **7b** formulieren, allerdings müßte hier ein γ -H-Transfer ablaufen, da die β -Position durch eine Methylgruppe blockiert ist. Ob solche Mechanismen wirklich existieren, ist schwer einzuschätzen und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Ein möglicher Grund der Instabilität von **7a** bzw. **7b** liegt im Platzbedarf der sperrigen Tricycloheptyl-Reste. In der Literatur findet man kaum Ni-Phosphin-Komplexe mit vergleichbar raumbeanspruchenden Alkyl-Liganden und wenn, dann mit entsprechend kleineren Phosphin-Resten¹⁹⁾.

Auch wenn es nicht gelang, **7a** und **7b** als stabile Komplexe zu isolieren, erbrachten die durchgeführten Reaktionen einen neuen Zugang zu gekoppelten Tricycloheptanen, der mit den üblichen Darstellungsmethoden durchaus konkurrieren kann.

II. Ni-katalysierte C-C-Kopplungen an Bicyclo[1.1.0]butanen

1. Einführung

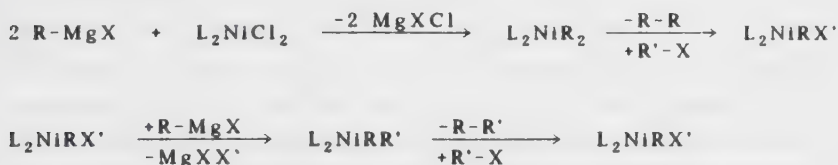
Eine der elegantesten Methoden der C-C-Knüpfung ist die Metall-katalysierte Kopplung von Organometall-Verbindungen mit organischen Halogeniden.



Das Spektrum der eingesetzten Organometalle reicht von den lithiumorganischen Verbindungen über die magnesium-, aluminium-, zinn-, zirkon- bis zu den bororganischen Substanzen²³⁾. Als Katalysatoren kommen meist Pd- oder Ni-Phosphin-Komplexe zum Einsatz. 1972 berichteten Corriu und Masse²⁴⁾ sowie Kumada und Mitarbeiter²⁵⁾ unabhängig voneinander über die selektive Kopplung von Aryl- und Alkenylhalogeniden mit Grignard-Verbindungen unter dem katalytischen Einfluß von Ni-Phosphin-Komplexen. Eine ausführliche Studie über diese Reaktion erschien 1976 von Kumada, in der eine große Zahl an Kopplungen mit den unterschiedlichsten Ni-Katalysatoren vorgestellt wurden²⁶⁾. Zum Einsatz kamen Aryl- und Alkenylhalogenide, die mit Alkyl-, Aryl- und Alkenyl-Grignard-Verbindungen gekoppelt wurden. In einer späteren Veröffentlichung findet man auch einen Hinweis auf die Kopplung mit Alkinyhalogeniden²⁷⁾.

Aus der Vielzahl der verwendeten Katalysatoren seien hier nur die gebräuchlichsten vorgestellt: Dichlorbis(triphenylphosphin)-Ni(II) ($(PPh_3)_2NiCl_2$), Dichlor-1,1-bis(diphenylphosphin)methanNi(II) ($NidppmCl_2$), Dichlor-1,2-bis(diphenylphosphin)ethanNi(II) ($NidppeCl_2$) sowie Dichlor-1,3-bis(diphenylphosphin)propanNi(II) ($NiddpppCl_2$). Je nach eingesetzten Reaktionspartnern erzielten die Katalysatoren unterschiedliche Ergebnisse. Eine Klassifizierung der Katalysatoren bezüglich der Reaktanten war aber nicht eindeutig möglich.

In Einklang mit Ergebnissen anderer Gruppen^{28a,b,29)} wird von Kumada folgender Mechanismus für die Ni-katalysierte Kopplung vorgeschlagen:

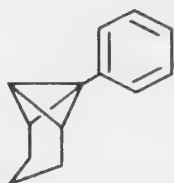


In einem Startschritt reagiert die Grignard-Verbindung mit dem Dihalogen-Ni-Komplex unter Bildung eines Diorganyl-Ni-Komplexes. Dieser spaltet im Zuge einer reduktiven Eliminierung R-R ab und addiert R'-X' oxidativ. Im dem so gebildeten Halogenorganyl-Ni-Komplex wird das Halogen wieder durch das Grignard-Reagens ersetzt, R-R' abgespalten und R'-X' addiert. Der katalytische Zyklus für die Bildung von R-R' ist somit geschlossen. Dieser Mechanismus bedarf sicher noch weiterer Modifikationen, da er unter anderem nicht in der Lage ist zu erklären, warum Organolithium-Basen anstelle der Grignard-Verbindungen keine erfolgreiche Kopplung erbringen²⁶⁾.

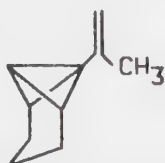
Der Startschritt dieser Reaktion entspricht im Prinzip der Bildung von **8a** bzw. **8b** bei der Reaktion von **1b** bzw. **6b** mit $(PPh_3)_2NiCl_2$. Man erhält in beiden Fällen eine koordinativ ungesättigte Ni(0)-Verbindung, die wieder zu oxidativen Addition befähigt ist. Aufgrund dieser Analogie sollte die Übertragung der Ni-katalysierten Kopplungsreaktion auf Bicyclobutyl-Grignard-Verbindungen möglich sein.

2. Syntheseentwicklung

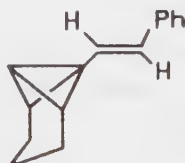
Mit dem Syntheseversuch der drei bekannten Tricycloheptan-Derivate **11a**⁽¹¹⁾, **12a**⁽¹²⁾ und **13**⁽¹²⁾, die bereits über einen Eliminierungs-Additionsweg dargestellt wurden, sollte ein Einstieg in die Ni-katalysierte Kopplung gesucht werden.



11a



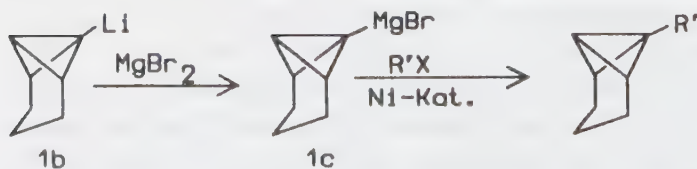
12a



13

Die experimentielle Durchführung der Reaktionen orientierte sich in erster Linie an der von Kumada vorgestellten Synthese⁽¹⁵⁾. Da sich für solche Kopplungen Organolithium-Verbindungen gegenüber Organomagnesium-Verbindungen aufgrund sehr unspezifischer Nebenreaktionen als ungeeignet erwiesen hatten⁽²⁶⁾, erfolgten die Umsetzungen ausgehend von den Bicylobutyl-Grignard-Verbindungen. Als Katalysatoren verwendete man $(PPh_3)_2NiCl_2$ und $NidppeCl_2$ (siehe Schema 2).

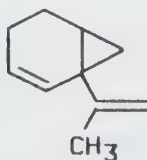
Schema 2 :



Ausgehend von **1a** ergab die Reaktion mit BuLi in Ether das Lithium-Derivat **1b**, das durch Zugabe von wasserfreiem Magnesiumbromid (MgBr_2) in die Grignard-Verbindung **1c** umgewandelt wurde. Nach Umsetzung von **1c** mit einer Lösung von Katalysator und Aryl- oder Alkenylhalogenid in Ether versuchte man, die Produkte nach wäßriger Aufarbeitung durch Destillation zu isolieren. Die Katalysator-Konzentration betrug immer etwa ein Molproz. Bei der Synthese von **11a** aus **1c** und Chlorbenzol mit $(\text{PPh}_3)\text{NiCl}_2$ als Katalysator erhielt man **11a** nach 6-stündiger Reaktionszeit bei 40°C in einer Ausbeute von 10 %. Leider war **11a** mit geringen Mengen unbekannter Olefine, vermutlich Isomerisierungsprodukten, verunreinigt. Trotz geringer Ausbeute und undefinierter Nebenprodukte bestätigte dieses Ergebnis die Übertragbarkeit der Ni-katalysierten Kopplung auf Tricycloheptane.

Eine zur Ausbeutesteigerung auf 16 Stunden verlängerte Reaktionszeit bei 40°C lieferte ein Gemisch an nicht trennbaren Olefinen. Eine weitere Variation war der Einsatz von Ni(dppe)Cl_2 als Katalysator. Nach 16 Stunden bei 40°C erhielt man **11a**, frei von Isomerisierungsprodukten, in einer Ausbeute von 20 %. Aufgrund der deutlich verbesserten Resultate mit Ni(dppe)Cl_2 wurde dieser Katalysator für alle folgenden Kopplungen verwendet.

Eine Ausbeutesteigerung erzielte man bei der Darstellung von **12a** aus **1c** und 2-Brompropen. Führt man die Kopplung im 10-mmol-Maßstab durch, lagen die Ausbeuten bei 60 %. Mit steigender Ansatzgröße war **12a** jedoch zunehmend mit einem unbekannten Olefin verunreinigt. Mit Hilfe der NMR-Spektren konnte dieses Olefin als das Norcaren-Derivat **14** identifiziert werden.



14

Norcarene sind typische Produkte einer Lewis-Säure-katalysierten Isomerisierung von Tricycloheptanen³⁰⁾. Eine ähnliche Umwandlung von **12a** zu **14** erschien deshalb wahrscheinlich. Als mögliche Protonen-Quelle für die Isomerisierung kam die Hydrolyse des Reaktionsansatzes in Frage. Magnesiumhalogenide scheinen bei Kontakt mit Wasser immer Spuren von Halogenwasserstoff freizusetzen³¹⁾. Ein einfacher Versuch bestätigte diese Vermutung. Löste man **12a** in Ether, versetzte es mit MgBr_2 und hydrolysierte mit Wasser, isolierte man ein Gemisch von **12a** mit **14**. Der Anteil an **14** war geringer, wenn die Hydrolyse mit einer 2 N-Ammoniaklösung erfolgte. Um eine vernünftige Aufarbeitung zu gewährleisten, mußte man die Magnesiumhalogenide vor der Hydrolyse entfernen. Eine Möglichkeit dazu wurde mit dem Einsatz von Dioxan gefunden. Dioxan bildet mit Magnesiumhalogeniden polymere, in Ether schwerlösliche Komplexe³²⁾, so daß durch Zugabe von Dioxan vor der Hydrolyse die Magnesiumhalogenide als Dioxan-Komplexe abgesaugt werden konnten. Ebenso schien es sinnvoll, nach dieser Abtrennung nicht mit Wasser, sondern mit einer 2 N-Ammoniaklösung aufzuarbeiten.

Ein auf diese Weise durchgeführter 60-mmol-Ansatz zur Synthese von **12a** ergab eine Ausbeute von 67 % ohne Verunreinigung durch Isomerisierungsprodukte.

Ein ähnlich gutes Resultat erwartete man bei der Kopplung von **1c** mit β -Bromstyrol zum Olefin **13**. Im Rohprodukt erkannte man als Hauptprodukt **13**, jedoch führte die destillative Isolierung im Hochvakuum (10^{-6} Torr), bei der Temperaturen zwischen 60 - 80 °C nötig waren, zu einer beträchtlichen Isomerisierung von **13** in unbekannte Olefine. Da **13** die thermische Belastung der Destillation überstehen sollte¹²⁾, wurde diese Isomerisierung vermutlich durch Ni-Ionen aus dem Katalysator, der im Rohprodukt sicher noch enthalten war, ausgelöst. Das Ausbleiben von Isomerisierungen bei der Isolierung von **11a** bzw. **12a** erklärt sich vermutlich mit den niedrigeren Destillationstemperaturen.

Zur Entfernung der Ni-Ionen wurde die nach der Hydrolyse erhaltene Etherlösung mit einer wäßrigen Lösung von Dinatriummethylen-diamintetraessigsäure (Titriplex III)³³⁾ ausgeschüttelt. Die Ni-

-Ionen sollten durch den Chelatliganden in die wäßrige Phase übergehen. Bei Anwendung dieser Aufarbeitungsmethode wurde **13** destillativ in einer Ausbeute von 63 % isoliert. Der Anteil an Isomerisierungsprodukten war nun minimal.

Der Einsatz von Dioxan zur Entfernung der Magnesiumhalogenide, die Hydrolyse mit 2 N-Ammoniaklösung sowie das Ausschütteln mit Titriplex III-Lösung zur Beseitigung von Ni-Ionen ermöglichte eine vernünftige Übertragung der Ni-katalysierten Kopplung auf Bicyclobutan-Derivate. Im folgenden wurde eine breite Palette an Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkynylhalogeniden als Kopplungspartner getestet, um Möglichkeiten und Grenzen dieser Reaktion für die Synthese neuer Bicyclobutan-Derivate kennenzulernen.

3. Kopplung mit Arylhalogeniden

Die erfolgreiche Synthese von **11a** über die Ni-katalysierte Kopplung von **1c** mit Chlorbenzol forderte dazu auf, diese Reaktion auch mit anderen Arylhalogeniden durchzuführen. Die Umsetzung mit einer Reihe von Arylmono-, -di- und -trihalogeniden sollte die Vielfalt der synthetisierbaren Aryltricycloheptane aufzeigen. Da sich **11a** analog **1a** mit BuLi in das Anion **11b** und somit in die Grignard-Verbindung **11c** überführen ließ, konnte man auch die Synthese von Bisaryltricycloheptanen in Erwägung ziehen.

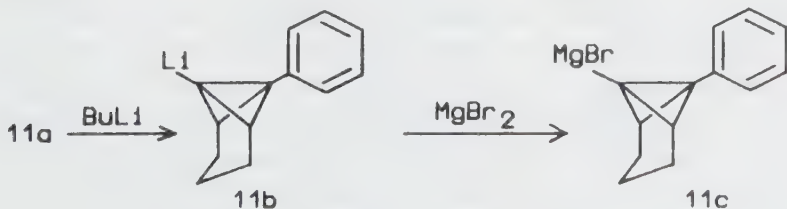
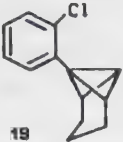
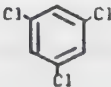
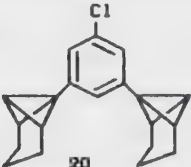
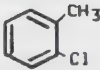
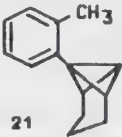
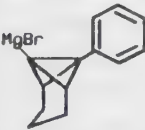
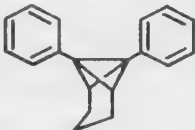


Tabelle 1 zeigt die Resultate der Kopplungen mit Arylhalogeniden. R-MgBr entspricht der eingesetzten Tricycloheptyl-Grignard-Verbindung, R'-X den verwendeten Arylmono-, -di- oder -trihalogenen und R-R' den erhaltenen Kopplungsprodukten.

Tabelle 1 : Kopplung mit Arylhalogeniden

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c	Cl	11a	20	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂
1c	"	11a	20	NidppeCl ₂
1c	Br	11a	20	NidppeCl ₂
1c	Br	15	—	NidppeCl ₂
1c	Br	16	45	NidppeCl ₂
1c	Cl	17 18	52 2	NidppeCl ₂

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c			9	NidppeCl ₂
1c			6	NidppeCl ₂
1c			20	NidppeCl ₂
			9	NidppeCl ₂

Die Reaktionen mit Arylmonohalogeniden wie Chlorbenzol, Brombenzol oder 1-Chlortoluol lieferten Produktausbeuten um die 20 %. Kumada erzielte bei Kopplung von n-Butyl- oder Cyclohexylmagnesiumbromid mit Chlorbenzol Ergebnisse zwischen 70 - 90 %. Ein deutlicher Rückgang der Ausbeuten auf 9 - 30 % erfolgte bei Verwendung von Cyclopropylmagnesiumbromid. Da 1c in der Reaktivität am ehesten mit Cyclopropyl-Grignard-Verbindungen zu vergleichen war und die erhöhte Sperrigkeit des Tricycloheptyl-Grignard-Reagens eine weitere Ausbeutereduzierung erwarten ließ, kann man die erhaltenen Ergebnisse als befriedigend bezeichnen.

Die Auswirkung der Sperrigkeit des Grignard-Reagens auf die Produktausbeute zeigte sich bei der Kopplung von **11c** mit Chlorbenzol. In nur 9 % isolierte man das Diphenyl-Derivat **22**. Trotz der geringen Ausbeute darf man nicht übersehen, daß dies der erste Weg zu einem 1,7-Bisaryltricycloheptan ist.

Nicht ganz verständlich war das Versagen der Reaktion bei der Kopplung mit 9-Bromanthracen. Es wurden nicht einmal Spuren des gewünschten **15** gefunden, obgleich analoge Reaktionen bei Kumada, selbst mit sperrig anspruchsvollen Grignard-Verbindungen, akzeptable Ausbeuten erbrachten²⁶⁾.

Ausbeutesteigerungen ergab der Einsatz von Aryldihalogeniden. Mit *p*-Dibrombenzol konnte als einzige Verbindung das *p*-Ditricycloheptylbenzol **16** als kristalline Substanz zu 45 % erhalten werden. Mit 52 % Ausbeute war die Umsetzung mit *m*-Dichlorbenzol unter Bildung des *m*-substituierten Benzols **17** ebenfalls erfolgreich. Begleitet wurde **17** von dem chlorierten mono-Substitutionsprodukt **18**, das durch Destillation abgetrennt werden konnte. Lediglich mono-Substitution erfolgte bei Kopplung mit 1,2-Dichlorbenzol zum Tricycloheptan **19** in 9 % Ausbeute. Die Ursache für das Mißlingen einer Zweifachsubstitution liegt in diesem Fall wohl an der Sperrigkeit der Tricycloheptyl-Reste. Der hohe räumliche Anspruch dieser Reste zeigte sich auch beim Versuch einer Dreifachsubstitution an 1,3,5-Trichlorbenzol. In nur 6 % Ausbeute kam es durch den Ersatz von zwei Chloratomen zur Bildung des Benzol-Derivats **20**.

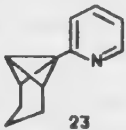
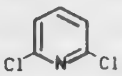
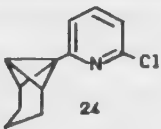
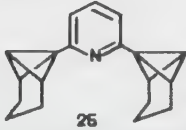
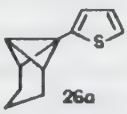
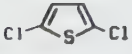
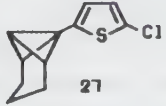
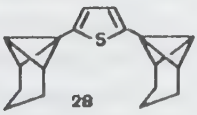
Die Ergebnisse der Kopplung mit Di- und Trihalogenbenzolen war vergleichbar mit den Resultaten von Kumada²⁶⁾. Er fand bei der Reaktion mit Cyclohexyl-Grignard-Verbindungen mit 1,2-Dihalogenbenzolen ebenfalls nur eine Einfachsubstitution. Der Versuch einer Dreifachsubstitution an 1,3,5-Trichlorbenzol ergab bei ihm immer das zweifach-substituierte Produkt.

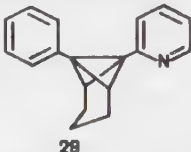
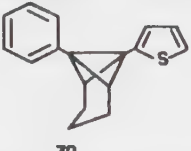
Selbst wenn die Ausbeuten der einzelnen Aryltricycloheptane nicht immer voll befriedigten, kann man die erhaltenen Ergebnisse als sehr erfolgreich werten. Zum einen stellt die Ni-katalysierte Kopplung eine einfache Eintopf-Synthese für Aryltricycloheptane dar, zum anderen eröffnet diese Reaktion auch einen Zugang zu 1,7-Bisaryltricycloheptanen.

4. Kopplung mit Heteroarylhalogeniden

Heteroarylhalogenide eignen sich als Kopplungspartner für die Ni-katalysierte Reaktion mit Grignard-Verbindungen ebenso wie Arylhalogenide³⁴⁾. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Umsetzung von **1c** und **11c** mit den Mono- und Dihalogeniden des Pyridins sowie des Thiophens aufgelistet.

Tabelle 2 : Kopplung mit Heteroarylhalogeniden

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c		 23	65	NidppeCl ₂
1c		 24	36	NidppeCl ₂
		 26	30	
1c		 26a	61	NidppeCl ₂
1c		 27	3	NidppeCl ₂
		 28	3	

R-MgBr	R-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
11c		 28	42	NidppeCl ₂
11c		 30	47	NidppeCl ₂

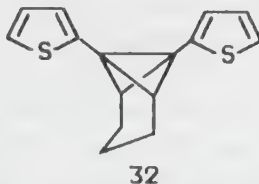
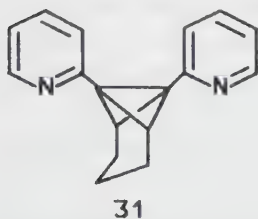
Im Vergleich zu Chlorbenzol erwiesen sich 2-Chlorpyridin und 2-Chlorthiophen als wesentlich günstigere Kopplungspartner. In Ausbeuten von 65 % an **23** und 61 % an **26a** konnte man die beiden Heteroaryl-Derivate durch Ni-Katalyse auf einfache Weise erhalten. Unklar bleibt allerdings die Ursache dieser Ausbeute-steigerung. Elektronische Faktoren können eigentlich keine Rolle spielen, da mit Chlorpyridin ein elektronenarmer, mit Chlorthiophen ein elektronenreicherer Aromat zum Zuge kommt. Chlorbenzol als Kopplungspartner sollte in seinen Reaktionsresultaten einen Mittelplatz einnehmen. Es zeigten aber beide Grenzfälle im Vergleich zu Chlorbenzol ein gutes Kopplungsergebnis. In den von Kumada durchgeführten Umsetzungen ist keine Reaktivitätssteigerung von Chlorpyridin oder Chlorthiophen gegenüber Chlorbenzol zu beobachten³⁴⁾. Dieser Reaktivitätsunterschied scheint somit typisch für die Reaktion mit Tricycloheptyl-Grignard-Verbindungen.

Die Reaktionsfreudigkeit von Chlorpyridin und Chlorthiophen konnte man auch bei der Umsetzung mit **11c** ausnutzen. Die beiden bissubstituierten Tricycloheptane **29** und **30** waren in Ausbeuten über 40 % zugänglich. Während **30** als gelbes Öl durch Destillation im Hochvakuum (10⁻⁶ Torr) erhalten wurde, isolierte man **29**

durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Ether in Form grünl-
licher Kristalle.

Unterschiede in den Reaktivitäten zeigten 2,6-Dichlorpyridin und
2,5-Dichlorthiophen. Die Reaktion von zwei Äquivalenten **1c** mit
einem Äquivalent Dichlorpyridin lieferte, wie erwartet, ein gutes
Resultat. Neben dem monosubstituierten Produkt **24** mit 36 % Aus-
beute erhielt man das bissubstituierte Pyridin **25** in 30 %. Eine
Trennung von **24** und **25** war durch Destillation möglich. Ganz
im Gegensatz dazu ergab die analog durchgeführte Kopplung mit
2,5-Dichlorthiophen und **1c** zu jeweils 3 % das einfach gekoppelte
27 und das zweifach gekoppelte **28**. Eine Erklärung für diese
schlechten Ausbeuten konnte nicht gefunden werden.

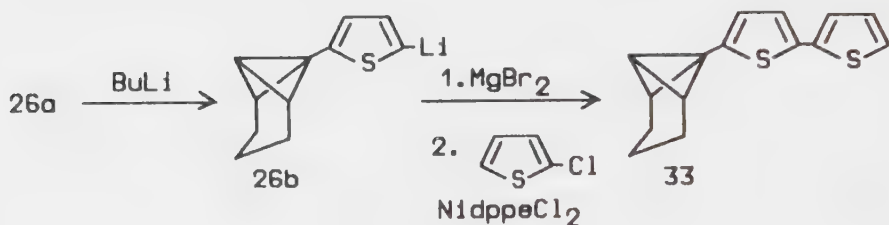
Auch beim Versuch, die beiden Bisheteroaryl-Derivate **31** und **32**
darzustellen, stieß man auf Schwierigkeiten.



Der Plan, **25** mit BuLi in der 7-Position zu deprotonieren und
nach Zugabe von MgBr₂ mit 2-Chlorpyridin unter Ni-Katalyse zu
koppeln, führte zu einem undefiniertem Produktgemisch unbe-
kannter Olefine. Da eine exotherme Reaktion sowie eine inten-
sive Rotfärbung bei der Umsetzung von **25** mit BuLi auftraten, er-
folgte vermutlich ein Angriff von BuLi am Pyridin-Rest und nicht
die gewünschte Deprotonierung des Tricycloheptans. Solche Addi-
tionen von Organolithiumbasen an Pyridin sind seit langem be-
kannt³⁵⁾.

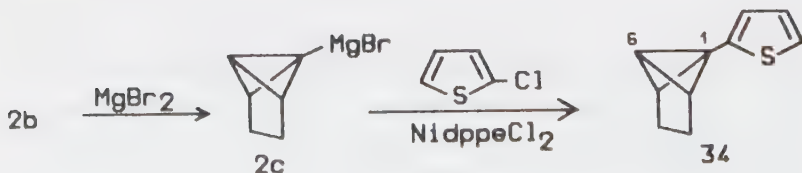
Nach dem gleichen Schema setzte man **26a** mit BuLi, MgBr₂ und
2-Chlorthiophen um und isolierte neben viel Edukt in 6 % Aus-
beute eine neue Verbindung, die anhand der NMR-Spektren als

Bisheteroaryl-Derivat **33** identifiziert wurde. Demnach erfolgte die Deprotonierung in **26a** nicht an der 7-Position des Tricycloheptans, sondern an der 5'-Position am Thienyl-Rest. Das so gewonnene Anion **26b** reagierte unter den Reaktionsbedingungen zu **33**.

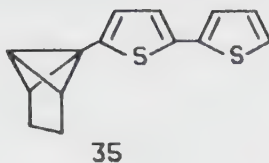


Da Thiophen in α -Position relativ leicht deprotonierbar ist³⁶⁾, müßte man für eine erfolgreiche zweite Kopplung ein Bicyclobutan mit einer ausreichend hohen Acidität einsetzen, um dieses, nach Einführung eines Thienyl-Restes, am noch freien Brückenkopf zu metallieren. Eine Chance hatte man mit dem Tricyclohexan **2a**, das gegenüber **1a** eine deutlich erhöhte Acidität der Brückenkopf-Protonen aufweist³⁷⁾.

Nach Umsetzung von **2a** mit BuLi erhielt man bereits nach 12 Stunden das Anion **2b**, führte dieses durch Zugabe von MgBr_2 in **2c** über und koppelte es wie gewohnt unter Ni-Katalyse mit 2-Chlorthiophen zum Thienyl-Derivat **34** in einer Ausbeute von 25 %.



Der Versuch, in **34** einen zweiten Thienyl-Rest am Brückenkopf C-6 einzuführen, erbrachte in 14 % Ausbeute das am Thienyl-Rest substituierte Produkt **35**.



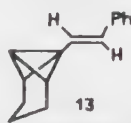
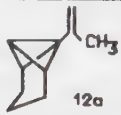
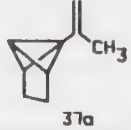
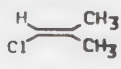
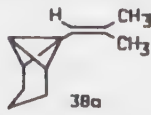
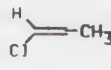
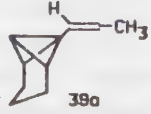
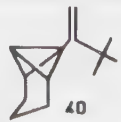
Die Acidität des Brückenkopf-Protons in **34** war somit nicht ausreichend, um mit der α' -Position des Thienyl-Restes zu konkurrieren.

Die Kopplung von Thiophen mit Heteroarylhalogeniden wurde von Kumada bei der Pd-katalysierten Synthese von Heteroaryl-Oligomeren genutzt³⁸⁾. Die Verknüpfung von Heterocyclen zu linearen Polymeren gewinnt zunehmend an Bedeutung, da diese Polymere nach partieller Oxidation eindimensionale Leitfähigkeit besitzen³⁹⁾.

5. Kopplung mit Alkenylmonohalogeniden

Die hohe Reaktionsfreudigkeit der Alkenylhalogenide bei der Ni-katalysierten Kopplung mit Bicyclobutyl-Grignard-Verbindungen zeigte bereits die erfolgreiche Synthese von **12a** und **13**. Eine Reihe neuer Bicyclobutan-Olefine wurde durch Kopplung mit Alkenylhalogeniden synthetisiert. Die Resultate sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die meisten der erhaltenen Olefin-Derivate konnten durch Reaktion mit BuLi in die entsprechenden Lithiumverbindungen und nach Zugabe von MgBr₂ in die Grignard-Reagenzien überführt werden. Eine Zweitsubstitution dieser Verbindungen war so möglich. Die erhaltenen Bisolefin-Derivate sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3 : Kopplung mit Alkenylmonohalogeniden

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c			60	NidppeCl ₂
1c			39	NidppeCl ₂
1c			67	NidppeCl ₂
			49	NidppeCl ₂
1c			70	NidppeCl ₂
1c			50	NidppeCl ₂
1c			— —	Ni(PPh ₃) ₂ Cl ₂ NidppeCl ₂
1c			30	NidppeCl ₂

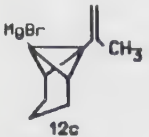
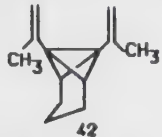
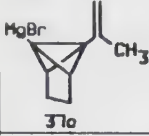
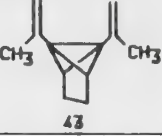
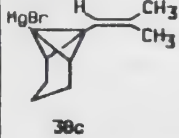
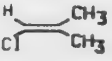
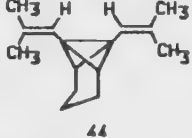
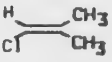
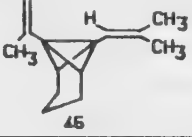
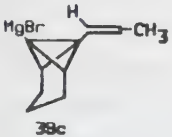
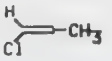
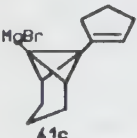
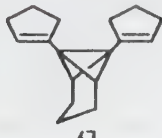
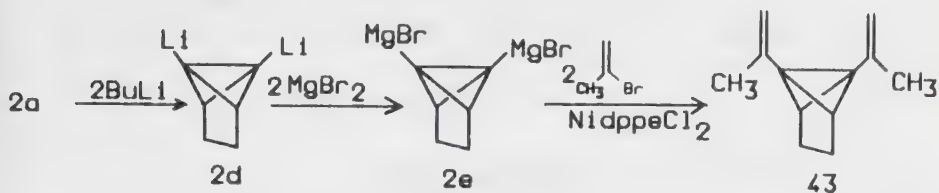
R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
 12c		 42	55	NidppeCl ₂
 37c		 43	64	NidppeCl ₂
 38c		 44	55	NidppeCl ₂
12c		 45	16	NidppeCl ₂
 39c		 46	55	NidppeCl ₂
 41c		 47	18	NidppeCl ₂

Tabelle 3 zeigt die Effektivität der Ni-katalysierten Kopplung bei Alkenylhalogeniden. Ausgehend von **1c** erhält man die Verbindungen **12a**, **13**, **38a**, und **39a** in Ausbeuten zwischen 50 - 70 % als farblose, an Luft stabile Flüssigkeiten, die problemlos durch Destillation im Hochvakuum zu isolieren waren. Bei der Umsetzung mit cyclischen Olefinen wie dem 1-Chlorcyclopenten ging die Ausbeute an Kopplungsprodukt **41a** auf 30 % zurück. Dies entspricht in etwa der Kopplung mit Arylhalogeniden. Eine sterische Belastung des Halogen-tragenden C-Atoms im Alkenylhalogenid bewirkte ebenfalls eine Ausbeuteminderung. Beträgt die Ausbeute an **12a** bei der Kopplung von **1c** mit 2-Brompropen noch 67 %, erhält man das Olefin **36** nach der Umsetzung von **1c** mit α -Chlorstyrol in nur mehr 39 %. Völlig versagt die Reaktion mit 1-*tert*-Butyl-1-chlorethen. Selbst nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 40 °C oder bei Verwendung von $(PPh_3)_2NiCl_2$ als Katalysator konnte das gewünschte Olefin **40** nicht erhalten werden. Die deutlich erhöhte Sperrigkeit des *tert*-Butylrestes im Vergleich zur Methyl- oder Phenylgruppe blockiert scheinbar die Kopplungsfähigkeit des Halogenids mit **1c** völlig.

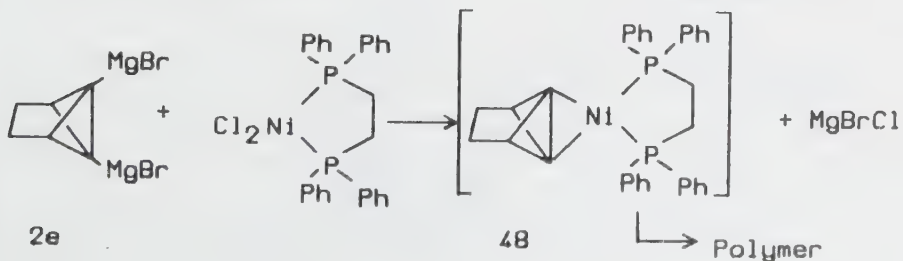
Als geeigneter Reaktionspartner erwies sich auch die Tricyclohexyl-Grignard-Verbindung **2c**, die mit 2-Brompropen in 49 % Ausbeute das Olefin **37a** lieferte.

Die Olefine **12a**, **38a**, **39a** und **41a** konnten problemlos mit BuLi innerhalb von zwei Tagen an der 7-Position deprotoniert werden und die erhaltenen Lithiumsalze **12b**, **38b**, **39b** und **41b** durch Zugabe von $MgBr_2$ in die Grignard-Verbindungen **12c**, **38c**, **39c** und **41c** übergeführt werden. Es wurde keine Addition von BuLi an der olefinischen Doppelbindung beobachtet. Einer zweiten Kopplung stand damit nichts mehr im Weg. Die Bisolefine **42**, **44** und **46** isolierte man in Ausbeuten von 55 %. Das Dicyclopentenyl-Derivat **47** konnte ähnlich wie das Bisphenyl-Derivat **22** in nur 18 % erhalten werden. Einen unverständlichen Rückgang der Ausbeute auf 16 % zeigte die Umsetzung von **12c** mit 1-Chlor-2-methylpropen zum Bisolefin **45**. Zu erwarten wäre ein Resultat von ca. 50 % entsprechend der Synthese von **42** oder **44**. Eine Wiederholung des Ansatzes erbrachte das gleiche Ergebnis.

Mit einer Reaktionszeit von nur 12 Stunden lieferte **37a** mit BuLi das in 6-Position lithlierte Olefin **37b**, das nach Zugabe von MgBr₂ in die Grignard-Verbindung **37c** überführt wurde. Die problemlose Kopplung von **37c** mit 2-Brompropen ergab in 64 % Ausbeute das Bisolefin **43**. Aufgrund der hohen Acidität der Brückenkopf C-H-Bindungen in **2a** war eine Deprotonierung mit zwei Äquivalenten BuLi nach einer Reaktionszeit von drei Tagen zum Dianion **2d** möglich, das mit MgBr₂ die Di-Grignard-Verbindung **2e** lieferte. **2e** sollte bei Kopplung mit zwei Äquivalenten 2-Brompropen direkt das Bisolefin **43** ergeben.



Die Umsetzung erbrachte hauptsächlich unverbrauchte Edukte und geringe Spuren des Olefins **37a** sowie des Bisolefins **43**. Auffällig bei dieser Reaktion war, daß nach Zugabe der Grignard-Verbindung **2e** zu der etherischen Lösung des Halogenids und Ni(dppe)Cl₂ der Katalysator sofort verklumpte. Ursache könnte die Bildung des Ni-Komplexes **48** sein, der infolge seiner Instabilität polymerisieren würde und so der Katalysator für die Kopplung nicht mehr zur Verfügung stände.



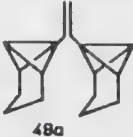
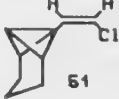
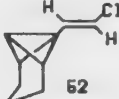
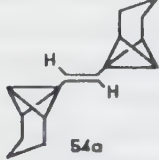
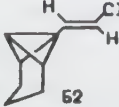
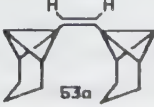
Eine Eintopfsynthese von **43** ausgehend von **2a** war daher nicht möglich.

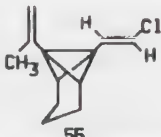
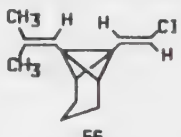
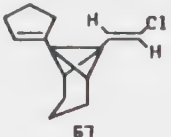
Schwierigkeiten bereitete auch die Einführung eines zweiten Substituenten in die 7-Position von **36**. Die Mischung von **36** mit BuLi führte zu einer exothermen Reaktion unter kräftiger Rotfärbung der Reaktionslösung. Nach Hydrolyse des Ansatzes isolierte man nur noch polymeres Material. Eine Hauptanwendung von BuLi in der Industrie ist die anionische Polymerisation von Styrol⁴⁰⁾. Somit ist klar, daß für das Styrol-Derivat **36** keine Aussicht besteht, mit BuLi deprotoniert zu werden, sondern daß immer mit einer anionischen Polymerisation der Styroleinheit zu rechnen ist. Die isolierten Bisolefine waren alle an Luft stabil und konnten im Hochvakuum destilliert werden. **44**, **45** und **46** lagen als farblose Flüssigkeiten vor, die Olefine **42**, **43** und **47** isolierte man in Form farbloser Kristalle.

6. Kopplung mit Alkenyldihalogeniden

Eine Möglichkeit zur Darstellung Olefin-überbrückter Bicyclobutane war die Umsetzung mit Alkenyldihalogeniden. Die Kopplung mit 1,1- und 1,2-Dichlorethen sollte einen zweimaligen Ersatz der Halogenatome durch Bicyclobutylreste erlauben. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen dokumentiert. Durch Variation der Reaktionsbedingungen war eine Steuerung des Produktverhältnisses von Mono- und Disubstitution bei Reaktion mit 1,2-Dichlorethen möglich. Die somit zugänglichen halogenierten Bicyclobutan-Olefine werden auch in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 : Kopplung mit 1,1- und 1,2-Dichlorethen

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c		 48a	41	NidppeCl ₂
2c		 50	20	NidppeCl ₂
1c		 51	3	NidppeCl ₂
		 52	2	
		 53a	6	
		 54a	1	
1c		 52	5	27 ^{a)} NidppeCl ₂
		 53a	42	12 ^{a)}

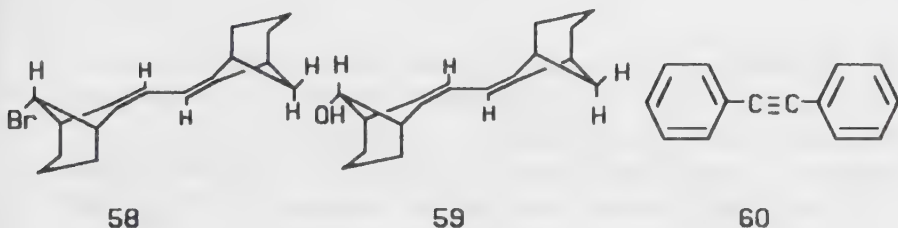
R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
12c			33 ^{a)}	NidppeCl ₂
38c			34 ^{a)}	NidppeCl ₂
41c			30 ^{a)}	NidppeCl ₂

a) Kopplung erfolgte unter Dioxanzusatz

Im Gegensatz zur Reaktion mit Aryl-Grignard-Verbindungen bereitete Kumada die Umsetzung von Alkyl-Grignard-Reagenzien mit 1,1- und 1,2-Dichlorethen große Probleme. Er erhielt meist Produktgemische, wobei hauptsächlich das Homo-Kopplungsprodukt der Grignard-Verbindungen gebildet wurde²⁶⁾. Anders verhielten sich die Bicyclobutylmagnesiumbromide. Mit 41 % Ausbeute an dem zweifach-substituierten Olefin **49a** war die Umsetzung von **1c** mit 1,1-Dichlorethen ein deutlicher Erfolg. Es wurde kein Hinweis auf ein mono-substituiertes Produkt gefunden, was darauf hindeutet, daß die Erstsubstitution langsamer verläuft als die Zweitsubstitution und letztere somit geschwindigkeitsbestimmend ist. **49a** konnte als farblose Flüssigkeit durch Destillation im Hochvakuum isoliert werden und neigte bei längerem Luftkontakt zur Polymerisation. Es empfahl sich, **49a** unter Stickstoff bei -30 °C aufzubewahren. Einen Ausbeuterückgang auf 20 % beobachtete man bei der Umsetzung von **2c** mit 1,1-Dichlorethen zum Ole-

fin 50. Ein Grund für diese Ausbeutereduzierung war nicht ersichtlich, zumal keinerlei Nebenprodukte auftraten. 50 war ebenso wie 49a luftempfindlich.

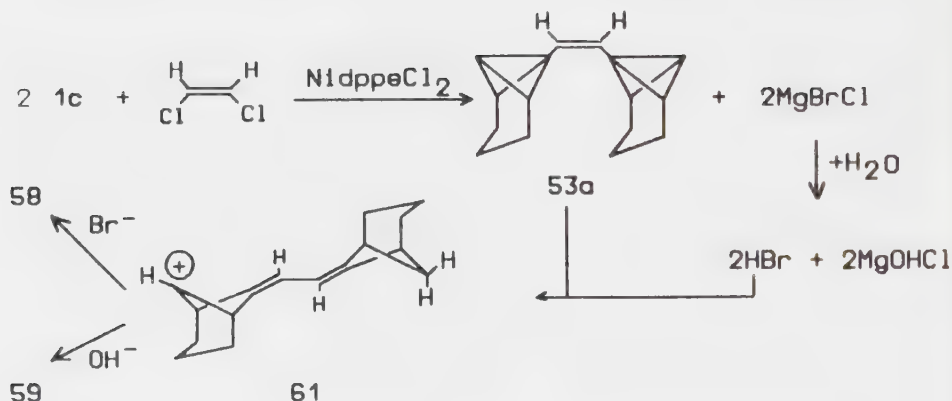
Mit einem wesentlich komplexeren System war man bei Verwendung von 1,2-Dichlorethen konfrontiert. Die Reaktion von 1c mit *cis*-1,2-Dichlorethen, zunächst ohne Anwendung von Dioxan zur Entfernung der Magnesiumhalogenide, ergab ein Rohprodukt, dessen ^1H -NMR-Spektrum viele undefinierte Signale vor allem im Olefinbereich zeigte. Durch Fraktionierung im Hochvakuum war es möglich, bei 80 - 100 °C ein gelbes Öl zu isolieren, das mit Hilfe des ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektrums als ein 7 : 1-Gemisch der Butadien-Derivate 58 und 59 identifiziert wurde. Die Ausbeute an 58 betrug ca. 9 %, die an 59 etwa 2 %.



Durch Kristallisation aus Pentan konnte reines 59 in Form gelber Kristalle gewonnen werden. Als weitere Verbindung wurde das Acetylen-Derivat 60 in etwa 7 % Ausbeute durch Destillation erhalten.

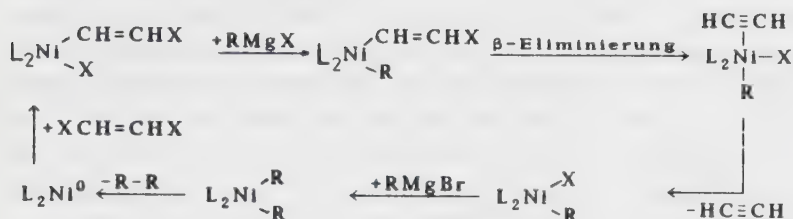
Eine Erklärung für die Bildung von 58 und 59 gibt Schema 3.

Schema 3 :

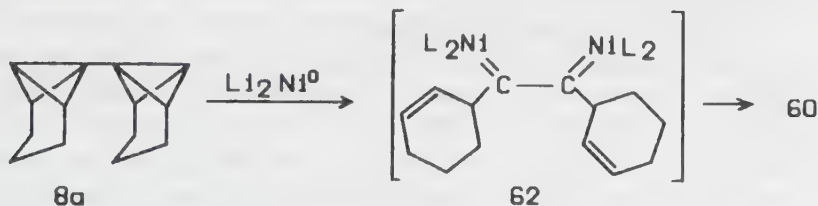


Bei der Reaktion von **1c** mit *cis*-1,2-Dichlorethen bildet sich zuerst das gewünschte Kopplungsprodukt **53a**. Die Hydrolyse mit Wasser setzt aus den Magnesiumhalogeniden Bromwasserstoff frei und durch Angriff dieser Protonen an **53a** entsteht unter Öffnung der Zentralbindungen der Bicyclobutan-Einheiten das Kation **61**. **61** kann nun durch Bromid-Ionen oder durch ebenfalls anwesende Hydroxyd-Ionen unter Bildung von **58** oder **59** abgefangen werden. Wie entsteht bei dieser Reaktion das Acetylen **60** ? **60** stellt ein typisches Isomerisierungsprodukt des Bistricycloheptans **8a** dar⁴¹⁾. **8a** wird zwar im Startschritt des Katalysezyklus durch die Reaktion des Katalysators mit **1c** gebildet, jedoch sollte nur ein der Katalysatormenge entsprechender Anteil an **8a** auftreten. Mit einer Ausbeute von 7 % an **60** kann dieser Startschritt allein nicht für dessen Bildung verantwortlich sein. Diese erhöhte Kopplung von Alkyl-Grignard-Verbindungen bei Umsetzung mit *cis*-1,2-Dichlorethen wurde ebenso von Kumada beobachtet und über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus erläutert⁴²⁾ (siehe Schema 4).

Schema 4 :



Damit existiert ein weiterer Katalysezyklus, in dem unter Abspaltung von Acetylen das Tricycloheptan **8a** gebildet werden kann. **8a** lagert dann durch Ni^0 -Katalyse, vermutlich in Folge einer Retrocarben-Spaltung über die Ni-Carben-Zwischenstufe **62**, in das Acetylen **60** um.



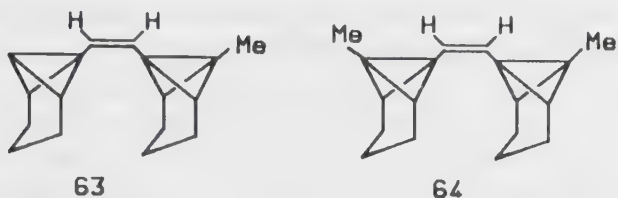
Der störende Einfluß der Säurespuren bei der Reaktion von **1c** mit *cis*-1,2-Dichlorethen konnte durch den Einsatz von Dioxan beseitigt werden. Trennte man die Magnesiumhalogenide vor der Hydrolyse als Dioxan-Komplex ab, erhielt man in geringen Ausbeuten ein Gemisch von Kopplungsprodukten. Die Destillation im Hochvakuum lieferte als erste Fraktion die beiden halogenierten Olefine **51** und **52** in 3 % und 2 % Ausbeute. Die Bestimmung der Stereochemie war anhand des ^1H -NMR-Spektrums möglich. Die olefinischen Protonen beider Verbindungen zeigten das für ein

AB-System typische Spektrenmuster zweier Dubletts. Über die Größe der Kopplungskonstanten war eine eindeutige Zuordnung der Stereochemie möglich. Für das *cis*-Olefin 51 fand man eine Kopplungskonstante von $J = 8$ Hz und für das *trans*-Olefin 52 $J = 13$ Hz. Die zweite Fraktion der Destillation identifizierte man als ein Gemisch der Olefine 53a und 54a mit dem Acetylen 60. Die Ausbeutebestimmung ergab für 53a 6 %, für 54a 1 % und für 60 7 %. Auf die Klärung der Stereochemie in 53a und 54a wird etwas später eingegangen. Das komplexe Produktgemisch bei der Umsetzung von 1c mit *cis*-1,2-Dichlorethen machte diese Reaktion für eine präparative Anwendung unbrauchbar. Anders verhielt es sich mit *trans*-1,2-Dichlorethen. Wurde diese Umsetzung unter Einsatz von Dioxan durchgeführt, erhielt man zwei Verbindungen in brauchbaren Ausbeuten, zum einen das halogenierte Olefin 52 in 5 %, zum anderen das *cis*-Olefin 53a in einer Ausbeute von 42 %. Beide Verbindungen konnten durch Destillation voneinander getrennt werden, wobei die Fraktion von 53a nur minimal mit dem Acetylen 60 verunreinigt war. 52 und 53a waren beide luftempfindliche Flüssigkeiten und mußten unter Stickstoff bei tiefen Temperaturen gelagert werden. Durch Zufall entdeckte man die Möglichkeit, auf die Produktverteilung von 52 und 53a Einfluß zu nehmen. Benutzte man Dioxan nicht wie gewöhnlich zur Abtrennung der Magnesiumhalogenide nach erfolgter Kopplung, sondern gab es bereits zu der etherischen Lösung des Katalysators und des Halogenids vor dem Zutropfen der Grignard-Lösung, drehten sich die Produktanteile von 52 und 53a um. Man erhielt jetzt 27 % 52 und 12 % 53a. Der Grund für die geänderte Reaktivität liegt vermutlich an der Fähigkeit des Dioxans, in das Schlenk-Gleichgewicht einzugreifen⁽⁴³⁾.

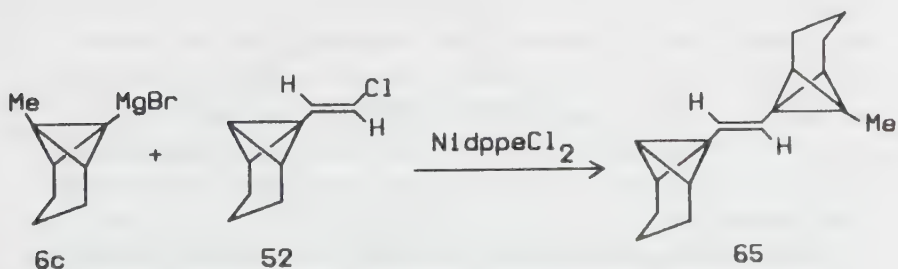


Durch Ausfällen des MgBr_2 als Dioxan-Komplex liegt als reaktive Spezies hauptsächlich die Dialkylmagnesium-Verbindung vor, die in unserem Fall bevorzugt die Monosubstitution ergibt.

Problematisch war die eindeutige Bestimmung der Stereochemie in **53a**. Hierfür wurde **53a** mit einem Äquivalent BuLi umgesetzt und nach zweitägiger Metallierungszeit mit einem Äquivalent Methyl-iodid aufgearbeitet. Man isolierte ein 1 : 1 : 1-Gemisch von **53a** mit der Monomethyl-Verbindung **63** und dem Dimethyl-Derivat **64**.



Die olefinischen Protonen in **63** zeigten im ^1H -NMR-Spektrum ein AB-System mit einer für *cis*-Olefine typischen Kopplungskonstanten von $J = 10$ Hz. Weitere Sicherheit gab die Umsetzung des *trans*-Halogenids **52** mit der Grignard-Verbindung **6c** unter Ni-Katalyse.

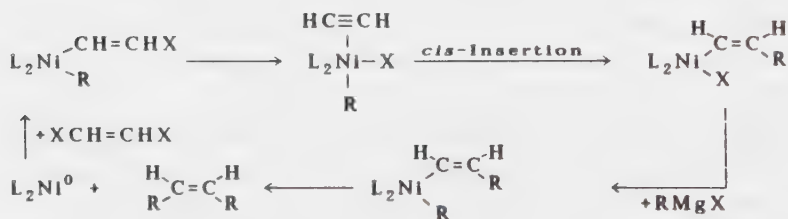


Da die Kopplungen an Alkenylmonohalogeniden immer unter Beibehaltung der Stereochemie am Olefin ablaufen²⁶⁾, isolierte man bei dieser Reaktion das methylierte *trans*-Olefin **65**. Die Stereochemie in **65** wurde mit einer Kopplungskonstanten der olefini-

schen Protonen mit $J = 14.5$ Hz bestätigt. Somit war sichergestellt, daß es sich bei **63** und folglich auch bei **53a** um die *cis*-Olefine handeln mußte.

Das Phänomen der Stereochemie-Umkehr bei Kopplung mit *trans*-1,2-Dichlorethen zu *cis*-1,2-Dialkylethen trat schon bei Kumada auf²⁶⁾. Eine mögliche Erklärung liegt in der bevorzugten *cis*-Insertion von Acetylenen in die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung⁴²⁾. Solche Acetylen-Komplexe können im Verlauf des Katalysezyklus durchaus auftreten (siehe Schema 5).

Schema 5 :

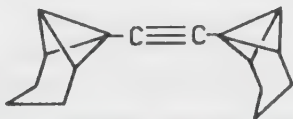


Nach diesem Schema erfolgt nach Bildung eines Acetylen-Komplexes über eine *cis*-Insertion des Acetylens in die Ni-Kohlenstoff-Bindung des Alkyl-Liganden immer eine *cis*-Anordnung im gekoppelten Olefin. Eine Erklärung, weshalb die Reaktion mit *cis*-1,2-Dichlorethen im Vergleich mit dem *trans*-Isomeren deutlich schlechtere Resultate ergibt, kann dieses Schema allerdings nicht geben.

Die bevorzugte Monosubstitution bei der Kopplung mit *trans*-1,2-Dichlorethen unter Zugabe von Dioxan nutzte man erfolgreich für weitere Synthesen. Mit **12c**, **38c** und **41c** erhielt man die halogenierten Olefine **55**, **56** und **57** in Ausbeuten von etwa 30 %. In keinem Fall wurde eine Zweitsubstitution beobachtet. Die halogenierten Bisolefine waren im Gegensatz zu den bereits erhaltenen Bisolefinen empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und mußten unter Stickstoff bei -30°C gelagert werden.

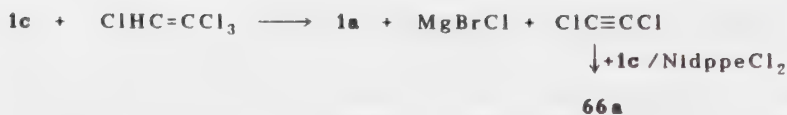
7. Kopplung mit polyhalogenierten Olefinen

In den von Kumada erschienen Publikationen über die Ni-katalysierte Kopplung von Grignard-Verbindungen mit Alkenylhalogeniden findet sich kein Hinweis auf die Umsetzung mit Olefinen wie Trichlorethylen oder Tetrachlorethylen. Vermutlich liegt mit diesen Verbindungen ein noch komplexeres Reaktionssystem vor, als es bereits bei Dichlorethen gefunden wurde. Trotzdem war es aber interessant zu testen, ob polyhalogenierte Olefine mit **1c** zu koppeln waren. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungen war Trichlorethylen. Die Reaktion von drei Äquivalenten **1c** mit einem Äquivalent Trichlorethen unter Ni(dpp)Cl_2 -Katalyse ergab ein Rohprodukt, das vornehmlich aus nicht umgesetzten Edukten bestand. Im ^1H -NMR-Spektrum erkannte man aber einen kleinen Anteil einer neuen Verbindung. Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum isolierte man eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit, deren spektroskopische Identifikation ein Gemisch des Acetylens **60** mit dem Tricycloheptyl-Acetylen **66a** ergab.

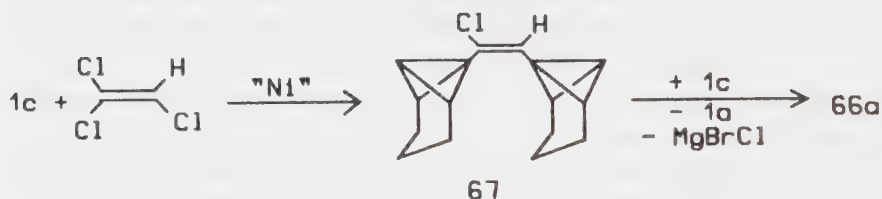


66a

Eine Trennung beider Verbindungen durch Destillation war nicht möglich. Die Ausbeutebestimmung ergab für **60** und **66a** jeweils ca. 7 %. Die Bildung von **60** könnte wieder über einen ähnlichen Mechanismus abgelaufen sein wie bei der Umsetzung mit *cis*-1,2-Dichlorethen. Die Entstehung von **66a** war zunächst überraschend, es fanden sich aber zwei durchaus plausible Wege zu **66a**. Trichlorethylen könnte unter Einfluß der "Base" **1c** zu Dichloracetylen reagieren und dies im Sinne der üblichen Kopplung **66a** ergeben.



Die zweite Möglichkeit wäre eine Zweifachsubstitution zum Olefin 67, daß ebenfalls unter dem Einfluß von 1c Chlorwasserstoff eliminieren könnte.



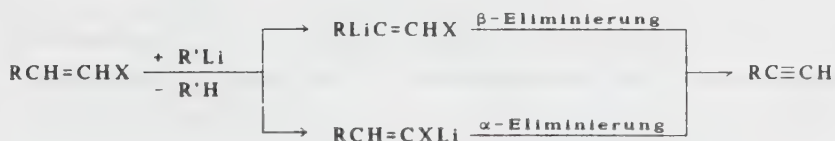
An eine präparative Anwendung für die Synthese von **66a** war bei dieser Reaktion aufgrund der geringen Ausbeute nicht zu denken, jedoch eröffnete sie einen Zugang zum ersten Acetylen-Derivat von Bicyclobutanen.

Als weitere Kopplungspartner für 1c wurden Tetrachlorethylen, Hexachlorbutadien und 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien getestet. Mit keinem dieser polyhalogenierten Olefine wurde eine definierte Kopplung mit 1c gefunden. Die Umsetzungen ergaben hauptsächlich unverbrauchte Edukte neben undefinierten Produktgemischen. Weiter Versuche mit polyhalogenierten Olefinen wurden nicht unternommen, da hier offensichtlich die Grenze der Anwenbarkeit für die Ni-katalysierte Kopplung erreicht war.

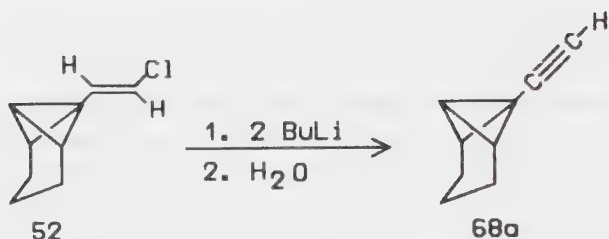
8. Kopplung mit Alkinylhalogeniden

Die Umsetzung von **1c** mit Trichlorethylen ergab das erste Acetylen-Derivat von Bicyclobutanen. Die sehr geringe Produktausbeute dieser Reaktion erlaubte jedoch keine eingehende Untersuchung dieser Verbindung. Um mehr Material zu erhalten, mußten alternative Synthesewege gefunden werden. Ein solcher Weg war ausgehend vom halogenierten Olefin **52** möglich, welches bei der Umsetzung von **1c** mit *trans*-1,2-Dichlorethen anfiel. Aus 1-Halogen-Olefinen lassen sich mit Basen durch β -Eliminierung von Halogenwasserstoff Acetylene generieren⁴⁴⁾. Solche β -Eliminierungen gehen besonders leicht bei einer *trans*-Anordnung von Halogen- und Wasserstoffatom, sie sind jedoch erschwert, wenn eine *cis*-Stellung wie in **52** vorliegt. Durch geeignete Basen wie Phenyl- oder Butyllithium kann eine β -Eliminierung auch aus der *cis*-Stellung erzwungen werden, es ist dabei aber mit einer α -Eliminierung als Konkurrenzreaktion zu rechnen (siehe Schema 6)⁴⁴⁾.

Schema 6 :



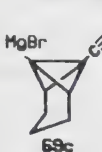
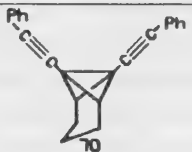
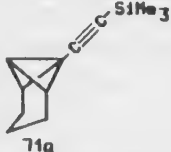
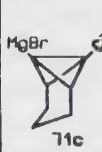
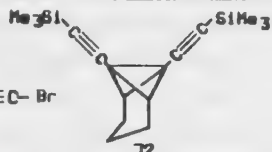
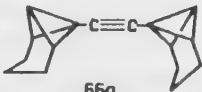
Die Umsetzung von **52** mit zwei Moläquivalenten BuLi lieferte nach wäßriger Aufarbeitung das erhoffte Acetylen **68a** in einer Ausbeute von 70 %.



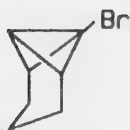
68a war eine sehr empfindliche Flüssigkeit, die sich selbst unter Stickstoff bei -30°C innerhalb weniger Stunden schwarz färbte. Mit der Synthese von **68a** wurde ein neuer Weg zu Acetylen-Derivaten von **1a** eröffnet. Nicht ganz befriedigen konnte die Tatsache, daß es sich um eine Zweistufen-Synthese handelte, deren erste Stufe, das Olefin **52**, in nur 27 % Ausbeute zugänglich war. Wünschenswert erschien eine direkte Darstellung solcher Acetylen-Derivate. Eine Chance hierfür lag wiederum in der Ni-katalysierten Kopplung. In den Veröffentlichungen über diese Kopplung sind keine direkten Beispiele mit Acetylenen aufgeführt, es findet sich aber in einer Arbeit von Kumada²⁷⁾ der Hinweis, daß halogenierte Acetylene ebenfalls geeignete Reaktionspartner für Grignard-Verbindungen sind. Einigermaßen leicht zugängliche Halogen-Acetylene waren Bromphenyl⁴⁵⁾- und Bromtrimethylsilylacetylen⁴⁶⁾. Die Ergebnisse der Umsetzungen von **1c** mit diesen beiden Acetylenen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Kopplung mit Alkinylhalogeniden

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
1c	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	68a	48	Ni(dppe)Cl_2

R-MgBr	R'-X	R-R'	%Ausb.	Katalys.
 68c	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	 70	4	NidppeCl ₂
1c	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	 71a	58	NidppeCl ₂
 71c	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	 72	47	NidppeCl ₂
1c	 73	 66a	42	NidppeCl ₂

Als Ergebnis der Umsetzung von 1c mit Bromphenylacetylen erhielt man drei Produkte, die durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum zu trennen waren. Mit 58 % Ausbeute stellte das Zielmolekül 69a den Hauptanteil. Die beiden Nebenprodukte wurden anhand ihrer bekannten spektroskopischen Daten als das bromierte Tricycloheptan 74⁴⁷⁾ und das Diin 75⁴⁸⁾ identifiziert. Die Ausbeuten beider Verbindungen lagen unter 10 %.



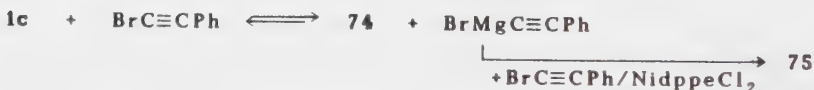
74



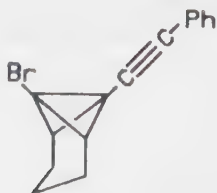
75

Unter dem Gesichtspunkt, daß Acetylene sehr stabile Anionen bilden, mußte bei der Reaktion von **1c** mit Bromphenylacetylen mit einem Halogen-Metall-Austauschgleichgewicht zwischen **1c** und Bromphenylacetylen gerechnet werden. Diese Nebenreaktion sollte Ursache der Bildung von **74** und **75** sein (siehe Schema 7).

Schema 7 :



Für eine weitere Funktionalisierung von **69a** mußte dieses zunächst in das an der 7-Position lithiierte Anion **69b** übergeführt werden. Da Alkylolithium auch zur Addition an Dreifachbindungen befähigt ist⁽⁴⁹⁾, empfahl es sich, **69a** in Ether vorzulegen und eine etherische Lösung von BuLi langsam zuzutropfen, um einen Basenüberschuß zu vermeiden. Nach einer Anionisierungszeit von zwei Tagen konnte durch Zugabe von MgBr₂ die für eine weitere Kopplung nötige Grignard-Verbindung **69c** erhalten werden. Enttäuschend war allerdings das Resultat der Kopplung von **69c** mit Bromphenylacetylen. In nur 7 % Ausbeute isolierte man das Bisacetylen **70**. Hauptprodukt war mit 12 % das Bromierungsprodukt **76**.

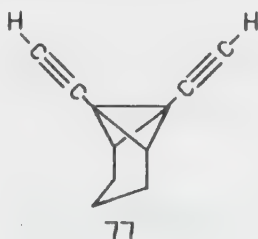


76

76 war wieder die Folge eines Halogen-Metall-Austausches zwischen 69c und Bromphenylacetylen, der in diesem Reaktionssystem offensichtlich die Hauptreaktion darstellt.

Keinerlei Bromierungsprodukte fand man bei der Kopplung mit Bromtrimethylsilylacetylen. Die Umsetzung mit 1c ergab einzig das silylierte Acetylen 71a in 58 % Ausbeute. 71a konnte analog 69a über das Lithium-Derivat 71b in die Grignard-Verbindung 71c übergeführt werden. Die nachfolgende Reaktion mit Bromtrimethylsilylacetylen lieferte zu 47 % das Bisacetylen 72. Auch jetzt traten keine Bromierungen auf. Der Trimethylsilyl-Rest am Acetylen beeinflusst anscheinend die Stabilität eines Acetylenanions im Gegensatz zum Phenyl-Rest so ungünstig, daß das Gleichgewicht des Halogen-Metall-Austausches zwischen 1c bzw. 71c und Bromtrimethylsilylacetylen ganz auf der linken Seite liegt und somit keine Bromverschiebung stattfinden kann.

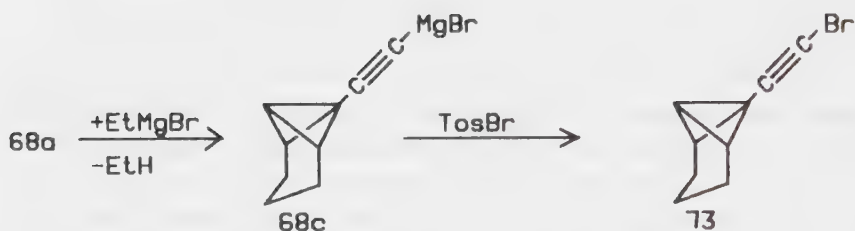
Ein großer Vorteil der silylierten Acetylene 71a und 72 war die leichte Entfernung der Silylgruppen durch basische Hydrolyse⁵⁰⁾. Bei Behandlung mit einer methanolischen Natriumhydroxyd-Lösung konnten die beiden entsilylierten Acetylene 68a und 77 in Ausbeuten jeweils über 90 % gewonnen werden.



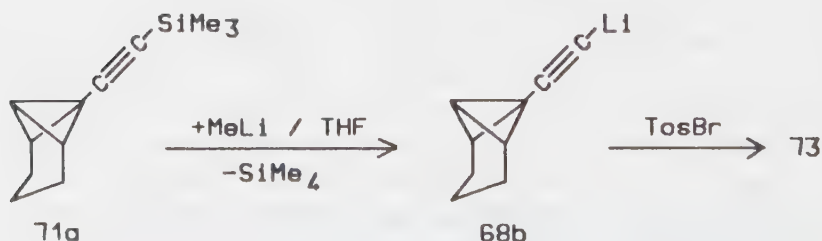
Für weitere Umsetzungen von 68a bzw. 77 war es von Vorteil, beide Verbindungen erst unmittelbar vor der Weiterreaktion aus 71a bzw. 72 zu erzeugen, da 68a und 77 selbst unter Stickstoff bei -30 °C nicht lange haltbar waren.

Eine Weiterreaktion von 68a war die Bromierung zu 73. Mit 73 hatte man eine geeignete Vorstufe für eine alternative Synthese von 66a. Durch Anionisierung von 68a mittels Ethylmagnesiumbromid (EtBr) zur Grignard-Verbindung 68c, gefolgt von einer Umsetzung

mit Tosylbromid (TosBr), war eine Synthese von **73** möglich.



Die wäßrige Aufarbeitung dieses Ansatzes bereitete aufgrund der großen Menge anfallenden Magnesiumhydroxids Schwierigkeiten, was sich in der geringen Ausbeute von 30 % widerspiegelte. Erfolgreicher war die Anwendung einer Synthese von Bromtrimethylsilylacetylen aus Bistrimethylsilylacetylen⁵¹⁾. Danach war es möglich, das Lithiumsalz **68b** direkt durch Umsetzung von **71a** in Tetrahydrofuran (THF) mit einer etherischen Lösung von Methyllithium (MeLi) zu erhalten. Die Bromierung von **68b** zu **73** erfolgte wiederum mit TosBr.



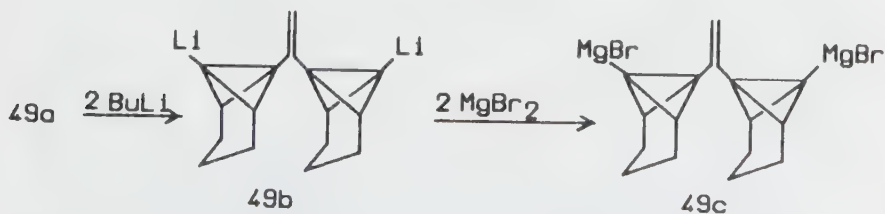
Ohne Aufarbeitungsschwierigkeiten und ohne den Umweg der Entsilylierung gelang die Darstellung von **73** direkt aus **68a** in einer Ausbeute von 63 %. Damit war der Weg offen für eine vernünftige Synthese des Acetylens **66a**. Koppelte man **1c** mit **73** unter Nidppe- Cl_2 -Katalyse, konnte reines **66a** in 42 % Ausbeute isoliert werden.

Als leicht abtrennbares Nebenprodukt fiel wieder das bromierte Tricycloheptan **74** an. **66a** war nun in ausreichenden Mengen zugänglich, um für weitere Synthesen eingesetzt zu werden.

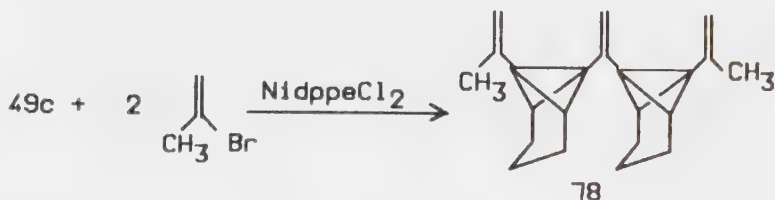
Vor allem für die Darstellung von Acetylen-Derivaten der Bicyclobutane erwies sich die Ni-katalysierte Kopplung als das Mittel der Wahl. Sie ermöglichte auf einfache Weise und in hohen Ausbeuten die Synthese einer Reihe neuer Derivate von **1a**, die mit den bisher angewandten Methoden nur schwer, wenn überhaupt, zugänglich waren.

9. Spezielle Kopplungen

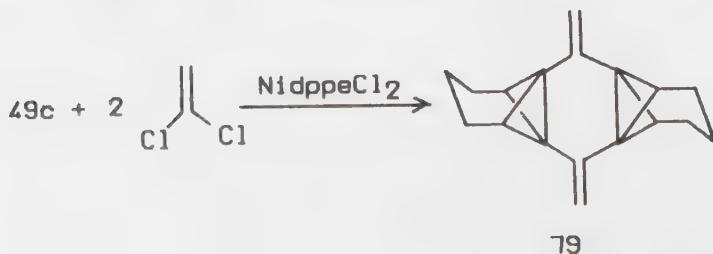
Die Umsetzungen von **1c** mit polyhalogenierten Olefinen stellten bereits eine deutliche Grenze der Ni-katalysierten Kopplung dar. Eine weitere Einschränkung zeigte der Versuch, das Dianion **2e** in einem Schritt zweimal zu substituieren. Wie sieht es nun generell mit Zweifachsubstitutionen von Dianionen über eine Ni-Katalyse aus? Kumada konnte erfolgreich Alkyldimagnesiumbromide mit 2,6-Dichlorpyridin über eine Ni-Katalyse cyclisieren³⁴⁾. Mit dem Tricycloheptan **49a** hatte man eine Verbindung, die leicht in ein Dianion zu überführen war. Nach zweitägiger Reaktionszeit mit BuLi erhielt man das Lithium-Derivat **49b**, das mit $MgBr_2$ in die Di-Grignard-Verbindung **49c** umzuwandeln war.



Die Reaktion von **49c** mit 2-Brompropen unter Ni-Katalyse sollte zeigen, ob eine Kopplung mit beiden anionischen Zentren möglich war.

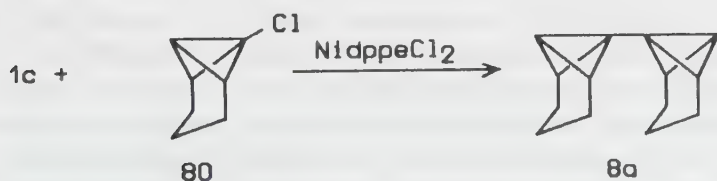


Das ^1H -NMR-Spektrum des bei dieser Umsetzung erhaltenen Rohproduktes zeigte neben Signalen der Ausgangssubstanzen als Hauptprodukt eine neue Verbindung, die durchaus dem gewünschten Olefin **78** entsprechen konnte. Der Versuch, **78** direkt aus dem Rohprodukt zu kristallisieren, scheiterte, worauf eine Destillation im Hochvakuum erfolgte. Bei einer Badtemperatur um 100°C isolierte man eine geringe Menge eines gelben Öls, das selbst unter Stickstoff zur Polymerisation neigte. Die NMR-Spektren bestätigten die Existenz von **78**, jedoch war dieses bereits zu einem erheblichen Teil polymerisiert. Die große Menge an festen Polymerrückstand nach der Destillation ist auf die Polymerisationsneigung von **78** zurückzuführen. Auch wenn man **78** aufgrund seiner Instabilität nicht isolieren konnte, zeigte dieser Versuch die Möglichkeit einer Zweifachsubstitution an **49c**. Damit konnte man an weitere Umsetzungen denken. Einer der interessantesten Versuche wäre eine Cyclisierung von **49c** mit 1,1-Dichlorethen zum [4.1.1]-Propellan **79**.



Dieses Ziel wurde leider nicht erreicht, die Umsetzung erbrachte nur unverbrauchte Edukte neben geringen Mengen polymeren Materials. Eine brauchbare Synthese über die Zweifachsubstitution an Dianionen wie **49c** konnte somit nicht durchgeführt werden, da entweder das erhaltene Produkt zu instabil war oder die Katalyse nicht wie gewünscht ablief.

Für die Ni-katalysierte Kopplung eignen sich vornehmlich Halogenide, deren Halogen-tragende C-Atome sp^2 - oder sp -hybridisiert sind. Versucht man die Umsetzung mit Alkylhalogeniden, muß man mit einer undurchschaubaren Produktvielfalt aufgrund möglicher α - oder β -H-Eliminierungen rechnen²⁶⁾. Anders könnten sich die Brückenkopf-halogenierten Bicyclobutane, wie das 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**80**), verhalten. Eine β -H-Eliminierung generiert hier ein Brückenkopfolefin; sie sollte daher unterdrückt sein. Weitere Vorteile ergeben sich aus dem hohen s-Charakter der Brückenkopf C-Cl-Bindung, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Alkenylhalogeniden zuläßt. Die Umsetzung von **80** mit **1c** unter $Ni(dppe)Cl_2$ -Katalyse könnte eine reelle Chance für eine neue Synthese des Bistricycloheptans **8a** darstellen.



Das Experiment ergab aber keinen Hinweis auf die Bildung von **8a**. Man isolierte nahezu quantitativ die Ausgangssubstanzen. Die zunächst erfolgversprechende Analogie von **80** mit sp^2 -Halogeniden erwies sich damit als unbrauchbar für eine Kopplung mit Tricycloheptyl-Grignard-Verbindungen. Weitere Untersuchungen einer möglichen Kopplung von **80** wurden nicht unternommen.

10. Abschließende Betrachtung

Die moderne Methode der einfachen Knüpfung von C-C-Bindungen mit Hilfe von Übergangsmetall-Katalysatoren konnte auf Bicyclobutane übertragen werden. Durch Variation der üblichen Kopplungsmethoden, d.h. durch den Einsatz von Dioxan und Titriplex III wurde der Empfindlichkeit der Bicyclobutane gegenüber Elektrophilen Rechnung getragen. Mit Hilfe von $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ als Katalysator konnten auf erstaunlich einfache Weise Aryl-, Alkenyl- und Alkynylreste in die Brückenkopf-Positionen von **1a** und **2a** eingeführt werden. Bei Kopplung mit Arylhalogeniden brachte *p*- und *m*-Dichlorbenzol sowie die Heteroarylhalogenide des Pyridins und Thiophens die besten Erfolge. Chlorbenzol selbst zeigte ebenso wie 1,2-Di- und 1,3,5-Trichlorbenzol nur eine geringe Kopplungsneigung. Erstmals war die Synthese von Bisaryl-Derivaten der Bicyclobutane wie **22**, **29** und **30** möglich. Eine erfreuliche Reaktivität mit Bicyclobutyl-Grignard-Verbindungen zeigten die Alkenylhalogenide. In Ausbeuten meist über 50 % wurde eine Serie olefinischer Substituenten in **1a** und **2a** eingeführt. Problemlos gestaltete sich diese Einführung auch am zweiten Brückenkopf, sofern dieser einer Metallierung zugänglich war. Die Synthese von 1,7- bzw. 1,6-Diolefin-Derivaten von **1a** bzw. **2a** ist nun ohne Schwierigkeiten in guten Ausbeuten möglich. Dihalogenoolefine waren als Kopplungspartner ebenso erfolgreich. Mit 1,1-Dichlorethen erhielt man in einem Schritt das disubstituierte Olefin **49a** in immerhin 42 %. Die anfänglichen Probleme bei Umsetzung mit *cis*-1,2-Dichlorethen wurden bei Verwendung des *trans*-Isomeren umgangen. Durch Reaktionssteuerung mit Dioxan konnten die mono- und disubstituierten Olefine **52** und **53a** synthetisiert werden. Polyhalogenierte Olefine stellten die Grenze der Anwendbarkeit für Bicyclobutane dar. Erhielt man mit Trichlorethen noch Kopplungsprodukte wie das unerwartete Acetylen **66a**, versagte die Reaktion mit Tetrachlorethylen oder Hexachlorbutadien völlig. Im Grenzbereich dieser Reaktion bewegte man sich auch bei dem Versuch einer Cylisierung von **49c** mit 1,1-Dichlorethylen oder der Kopplung von **1c** mit **80** zum Bistricycloheptan **8a**. Voll ausnützen konnte man die Methode wieder bei den Acetylen-Derivaten. Mit Bromphenyl- und

Bromtrimethylsilylacetylen hatte man ideale Kopplungspartner für **1c**. Diese Reaktionen ergaben die ersten Acetylen-substituierten Tricycloheptane. Bistrimethylsilylacetylen war dabei dem Phenylanalogen deutlich vorzuziehen, da mit diesem Reagens auch die Zweifachsubstitution zu 1,7-Diacetylenen möglich war. Weiterhin ergab die leichte Funktionalisierbarkeit über die Trimethylsilylgruppe einen Zugang zu den Acetylenen **68a** und **77** oder dem bromierten Produkt **73**. Mit **73** stand ein weiterer Kopplungspartner für die Ni-Katalyse zur Verfügung. Das zunächst nur als Nebenprodukt der Umsetzung von **1c** mit Trichlorethen erhaltene Acetylen **66a** war über **73** in brauchbaren Ausbeuten zugänglich. Betrachtet man die Palette der über die Ni-Katalyse synthetisierten neuen Derivate der Bicyclobutane **1a** und **2a**, kommt man nicht umhin, die Übertragung dieser Reaktion auf das Bicyclobutan-System als einen vollen Erfolg zu werten.

III. Pd-katalysierte Kopplungen an Bicyclo[1.1.0]butanen

1. Allgemeines

Ein Hauptmerkmal der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen ist ihre Variationsbreite durch Veränderung der eingesetzten Katalysatoren. So beobachtete Kumada bei Verwendung verschiedener Liganden am Ni einen deutlichen Einfluß auf die katalytische Aktivität des Komplexes²⁶⁾. Die Umsetzung von n-Propylmagnesiumbromid mit Chlorbenzol zum n-Propylbenzol gelingt mit Ni(dppp)Cl_2 in 94 %, versagt aber mit Ni(dppe)Cl_2 völlig. Mit i-Propylmagnesiumbromid verhalten sich die Aktivitäten beider Katalysatoren genau umgekehrt. Eine noch deutlichere Änderung des Reaktionsverlaufs solcher Kopplungen wird beim Wechsel des Metalls im Katalysator sichtbar. Setzt man Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Dihalogenbenzol unter Ni-Katalyse um, erhält man als Hauptprodukt die Dialkylbenzole. Dieselbe Reaktion mit Pd-Katalysator bevorzugt die Bildung des Monoalkylhalogenbenzols⁵²⁾. Einen bemerkenswerten sterischen Effekt zeigt der Übergang von

Ni- auf Pd-Katalysatoren bei der Reaktion mit 1,1-Dichlorethylen. Mit Ni führt die Kopplung von 1,1-Dichlorethen und Phenylmagnesiumbromid immer zu 1,1-Diphenylethen. Verwendet man dagegen Dichlor-1,4-bis(diphenylphosphino)butanPd(II) (PddppbCl₂) kommt es zu einem stereoselektiven Ersatz des *trans*-ständigen Chloratoms⁵³⁾ (siehe Schema 8).

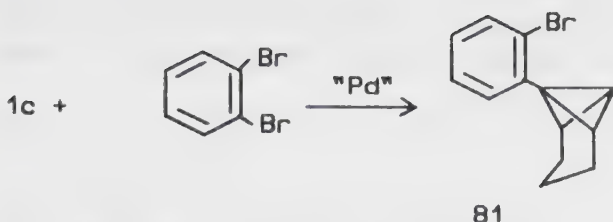
Schema 8 :



Selbst die Umsetzung mit Trichlorethylen, die mit Ni₂PpeCl₂ äußerst unbefriedigende Resultate ergibt, kann mit PddppbCl₂ selektive Kopplungen liefern⁵³⁾. Vor allem diese neuen Erkenntnisse über die Pd-katalysierte Kopplung forderten dazu auf zu testen, ob die Reaktionen mit Bicyclobutyl-Grignard-Verbindungen unter Pd-Katalyse ähnliche Selektivitäten zeigt.

2. Durchgeführte Kopplungen

Die Reaktionen wurden analog den Ni-katalysierten Kopplungen durchgeführt. Als Katalysatoren kamen Pd(PPh₃)₂Cl₂ und PddppbCl₂ zum Einsatz. Eine Ausbeutesteigerung erhoffte man sich bei der Reaktion von 1c mit Chlorbenzol unter Pd(PPh₃)₂Cl₂-Katalyse. Das Resultat dieser Umsetzung war jedoch negativ, man erhielt nach der üblichen Aufarbeitung quantitativ die eingesetzten Edukte. Als weiteres Arylhalogenid testete man 1,2-Dibrombenzol. Mit beiden Katalysatoren ergab die Umsetzung mit 1c das monosubstituierte Produkt 81. Mit Pd(PPh₃)₂Cl₂ isolierte man 81 in 20 %, mit PddppbCl₂ in 27 %. Damit lagen die Ausbeuten etwas höher als die der Ni-katalysierten Kopplung mit 1,2-Dihalogbenzol.



Die geringe Ausbeutesteigerung mit PddppbCl_2 war trotzdem noch sehr unbefriedigend, da dieser Katalysator in der Regel mit Diarylhalogeniden selektiv und in hohen Ausbeuten die monosubstituierten Produkte liefert⁵²⁾. Noch unbefriedigender verliefen die Umsetzungen von 1c mit Alkenylhalogeniden. Konnte man mit 1,1-Dichlorethen wenigstens noch Spuren des Kopplungsproduktes 49a im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes erkennen, gaben *trans*-1,2-Dichlorethen oder Trichlorethylen keinerlei Kopplung. Mit beiden Katalysatoren wurden immer die eingesetzten Edukte reisolziert. Sieht man von dem geringen Erfolg bei der Reaktion von 1c mit 1,2-Dibrombenzol ab, so waren die Versuche einer Pd-katalysierten Kopplung von 1c mit Aryl- und Alkenylhalogeniden ein Mißerfolg.

Die katalytische Aktivität und die Selektivität von Pd-Katalysatoren mit zweizähligen Phosphinliganden variiert stark mit dem Abstand der beiden Phosphingruppen im Liganden⁵⁴⁾. Je größer dieser Abstand, d.h. je größer der P-Pd-P-Winkel, desto günstiger sind die Kopplungsergebnisse mit Alkyl-Grignard-Verbindungen. Die Reaktivität der Katalysatoren steigt somit in der Reihenfolge $\text{PddppeCl}_2 < \text{PddppCl}_2 < \text{PddppbCl}_2$. Bei der Kopplung von *sec*-Butylmagnesiumbromid mit Chlorbenzol ergab einzig PddppbCl_2 ein brauchbares Resultat⁵⁴⁾. Dieser Katalysator besitzt aber aufgrund seines großen P-Pd-P-Winkels den kleinsten Cl-Pd-Cl-Winkel und deshalb sollte sich der Raumbedarf der angreifenden Grignard-Verbindungen deutlich bemerkbar machen. Mit 1c als einer *tert*-Alkyl-Grignard-Verbindung müssen daher sterische

Hinderungen beim Angriff an PddppbCl_2 in Betracht gezogen werden als Erklärung für die Inaktivität dieses Katalysators bei den hier beschriebenen Umsetzungen. Für genauere Aussagen müßten jedoch eingehendere Studien an diesem Reaktionssystem durchgeführt werden.

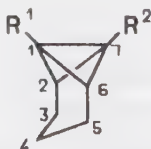
IV. Eigenschaften und Reaktionen der Aryl-, Alkenyl- und Alkynylbicyclo[1.1.0]butane

1. Spektroskopische Eigenschaften

1.1. Kernresonanzspektren

Die Vielzahl der erhaltenen 1- bzw. 1,7-substituierten Aryl-, Alkenyl- und Alkynyl-Derivate von **1a** erlauben eine vergleichende Studie der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten dieser Verbindungsklassen. In den folgenden Tabellen 6 - 8 sind die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten repräsentativer Derivate von **1a** aufgelistet.

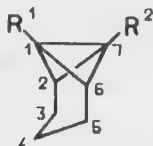
Tabelle 6: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten einiger Aryl-Derivate von **1a** (δ -Werte in CDCl_3)



R^1	R^2	Nr.	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$		
			7-H	2/6H	C-1	C-7	C-2/C-6
H	H	1a ²⁾	1.45	2.30	5.90	5.90	40.30
Phenyl-	H	11a ¹¹⁾	1.77	2.93		21.54	
Pyridyl-	H	Lit.12)	1.92	3.27	24.15	23.88	42.55

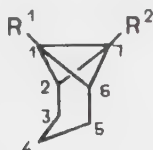
R ¹	R ²	Nr.	7-H	2/6-H	C-1	C-7	C-2/C-6
Thienyl	H	Lit.12)	1.78	2.90	20.82	21.35	44.23
Phenyl	Phenyl	22	—	3.45	36.29	36.29	41.44
Pyridyl	Phenyl	29	—	3.75	39.32	37.41	42.40
Thienyl	Phenyl	30	—	3.38	33.41	35.38	44.13

Tabelle 7: Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten einiger Alkenyl-Derivate von **1a** (δ-Werte in CDCl₃)



R ¹	R ²	Nr	¹ H-NMR		¹³ C-NMR		
			7-H	2/6-H	C-1	C-7	C-2/C-6
CH ₃ C=CH ₂	H	12a	1.48	2.65	25.14	15.99	41.53
CH ₃ C=CH ₂	CH ₃ C=CH ₂	42	—	2.93	34.74	34.74	41.49
	H	53a	1.38	2.70	20.08	18.20	45.74
	H	49a	1.63	2.58	23.14	15.24	42.39

Tabelle 8: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten einiger Alkynyl-Derivate von **1a** (δ -Werte in CDCl_3)



R^1	R^2	Nr.	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$		
			7-H	2/6-H	C-1	C-7	C-1/C-7
$\text{C}\equiv\text{CH}$	H	68a	2.05	2.72	6.12	19.66	46.34
$\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{C}\equiv\text{CH}$	77	—	2.93	18.96	18.96	52.16
$\text{C}\equiv\text{CPh}$	H	69a	2.13	2.80	7.27	20.29	46.74
$\text{C}\equiv\text{CPh}$	$\text{C}\equiv\text{CPh}$	70	—	3.13	21.23	21.23	52.82
$\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	H	71a	2.06	2.74	7.01	20.45	46.77
$\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	$\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	72	—	2.95	21.02	21.02	53.13
	H	66a	1.95	2.65	7.27	16.76	46.31

Vergleicht man die ^1H -NMR-Daten der Aryl-, Alkenyl- und Alkinyl-Derivate mit denen des Grundkörpers **1a**, so erkennt man einen deutlichen Tieffeld-Shift der 7-H und 2/6-H Positionen. Für die einfach-substituierten Derivate werden im Vergleich mit **1a** für die 7-H Position Shift-Differenzen von $\Delta\delta = 0.03 - 0.68$ ppm erreicht, für die 2/6-H Verschiebungen liegen diese Werte bei $\Delta\delta = 0.28 - 1.45$ ppm. Den größten Einfluß auf die 7-H Werte üben dabei die Alkinyl-Substituenten aus, gefolgt von den Heteroaryl- und Arylresten. Der Einfluß durch Alkenyl-Substituenten ist relativ unbedeutend. Mit $\Delta\delta = 0.97$ ppm für die 2/6-H Positionen zeigen die Heteroarylreste den größten Tieffeld-Shift der "Flanken-Protonen", wobei die Aryl- und Alkinyl-Substituenten noch $\Delta\delta$ -Werte um $0.6 - 0.4$ ppm erreichen. Alkenylreste verschieben die Flanken-Protonen nur noch um $\Delta\delta = 0.3$ ppm. Bei den 1,7-disubstituierten Derivaten verhält sich der Tieffeld-Shift der einzelnen Reste auf die 2/6-H Positionen in etwa additiv. Die höchsten Werte geben die Aryl- und Heteroaryl-Derivate mit $\Delta\delta = 0.97$ ppm, wieder gefolgt von Dialkinyl-Verbindungen. Den geringsten Effekt mit immerhin noch $\Delta\delta = 0.63$ ppm findet man bei den Dialkenyl-Produkten.

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der C-2 und C-6 Kohlenstoffe liegen bei den Aryl- und Alkenyl-Derivaten zwischen $\delta = 41.44 - 45.74$ und zeigen damit kaum einen Unterschied zu **1a**. Etwas anders liegen die Verschiebungen bei den Alkinyl-substituierten Tricyclen. Monoalkine ergeben Flanken-C-Verschiebungen im Bereich um $\delta = 46$, beim Übergang zu Bisalkinen erfahren diese C-Atome einen Tieffeld-Shift von ca. 6 ppm. Liegt die C-7 Verschiebung bei allen monosubstituierten Derivaten um $\delta = 20$, zeigen die C-1 Kohlenstoffe doch deutliche Unterschiede. Bei den Aryl- und Alkenyl-Verbindungen betragen sie um die 20 ppm, die Alkinyl-Derivate dagegen weisen Werte von $\delta = 7$ für C-1 auf. In allen Alkinen findet man für die der Dreifachbindung direkt benachbarten C-Atome Hochfeld-Verschiebungen von $10-15$ ppm⁵⁵⁾, so daß die "Sonderstellung" der Monoalkin-Derivate nicht außergewöhnlich ist. Einen weiteren Tieffeld-Shift erfahren die C-1 bzw. C-7 Positionen der disubstituierten Verbindungen. Bei

Aryl- und Alkenyl-Substituenten werden δ -Werte über 30 erreicht, mit Alkinresten liegen sie bei 20. Damit verhalten sich die ^{13}C -Tief-feld-Shifts der C-1/C-7 bzw. der C-2/C-6 Kohlenstoffe beim Übergang von Mono- zu Disubstitution ähnlich den ^1H -NMR-Werten additiv.

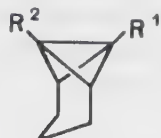
1.2. UV-Spektren

Theoretische Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in Bicyclobutanen kommen zu dem Ergebnis, daß die zentrale Bindung in diesen gespannten Systemen einen merklichen π -Charakter aufweist¹⁴⁾. Deutliche Hinweise dafür gibt die UV-Spektroskopie. So zeigt das UV-Spektrum von 3-Methylbicyclobutan-1-carboxylat eine auffällige Analogie zu α,β -ungesättigten Estern⁵⁶⁾. Weiterhin beobachtet man in Brückenkopf-substituierten Diphenyl-Derivaten UV-Spektren, die auf eine konjugative Wechselwirkung der beiden Phenylgruppen hindeuten^{7a-c)}. In den Alkenyl-Derivaten von **1a** hatte man mit den Olefin-Substituenten ideale Sonden, um über die UV-Absorption der Olefine Aussagen bezüglich einer konjugativen Wechselwirkung mit der Bicyclobutan-Einheit zu erhalten.



Einfache Alkyl-substituierte Olefine zeigen UV-Banden bei 170 - 190 nm⁵⁸⁾. Ein konjugativer Einfluß durch die Bicyclobutyl-Reste sollte eine Verringerung des π - π^* -Abstandes bewirken und folglich durch Verschiebung der UV-Absorption zu größeren Wellenlängen beobachtbar sein. In Tabelle 9 sieht man die UV-Absorptionsmaxima einiger Tricycloheptyl-Olefine.

Tabelle 9: UV-Spektren einiger Alkenyl-Derivate von **1a**
($\lambda_{\max}$ $\pi \rightarrow \pi^*$ in n-Hexan)



R ¹	R ²	Nr.	$\lambda_{\max}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) in nm
H	CH ₃ C=CH ₂	12a	225
CH ₃ C=CH ₂	CH ₃ C=CH ₂	42	247
CH=CHCH ₃	CH=CHCH ₃	46	242
CH=C(CH ₃) ₂	CH=C(CH ₃) ₂	44	238
	H	53a	245
	H	49a	233

Die aufgelisteten UV-Daten bestätigen eine konjugative Wechselwirkung der Bicyclobutane mit den Olefin-Substituenten eindeutig, wenn man diese mit den $\lambda_{\max}$ -Werten der konjugierten Olefine 1,3-Butadien ($\lambda_{\max}$ = 217 nm) und 1,3,5-Hexatrien ($\lambda_{\max}$ = 258 nm) vergleicht⁵⁸⁾. Der hyperkonjugative Effekt durch Alkyl-Substituenten am Olefin sollte einen Rot-Shift von maximal 5 nm pro Substituent ergeben⁵⁸⁾, was aber nicht ausreicht, um Werte für $\lambda_{\max}$ > 220 nm zu erreichen. In **12a** und **49a** wurden $\lambda_{\max}$ -Werte gefunden, die mit denen von Alkyl-substituierten 1,4-Butadienen übereinstimmen. Die $\lambda_{\max}$ -Werte von **42**, **46** und **44** gehen

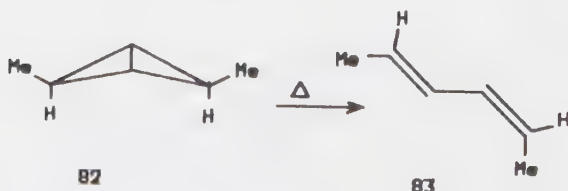
alle in Richtung der 1,3,5-Triene, ebenso in **53a**, in dem eine "Konjugation" mit zwei Tricycloheptyl-Resten vorliegt. Die Absenkung des π - π^* -Abstandes in Olefinen durch Konjugation mit Bicyclobutanen kann als eine weitere Bestätigung der der theoretischen Bindungsverhältnisse in Bicyclobutanen und die daraus folgende Analogie zu Olefinen gesehen werden.

2. Isomerisierungsreaktionen

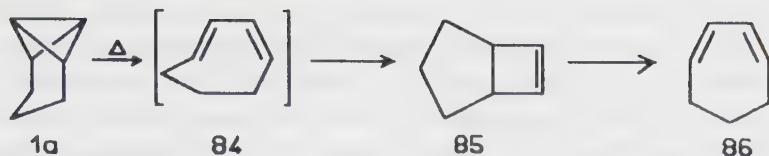
2.1. Thermolysen

2.1.1. Allgemeines

Auf dem Gebiet der Thermolysen von Bicyclobutanen wurden bereits eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Die thermische Ringöffnung der Bicyclobutane zu Butadienen wird als eine nach den Regeln der Orbitalsymmetrie erlaubte [$\sigma_{2s} + \sigma_{2p}$]-Umlagerung⁵⁹⁾ verstanden. Experimentelle Bestätigung dafür erhielten Closs und Pfeffer⁶⁰⁾ mit der Thermolyse des Methyl-substituierten Bicyclobutans **82** zum Butadien **83**.

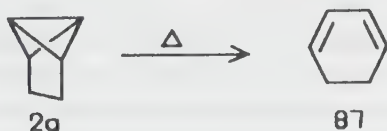


In Einklang mit diesem Reaktionsablauf stand auch die Thermolyse von **1a**⁶¹⁾. Als Hauptprodukt wurde das Bicyclo[3.2.0]hepten (**85**) neben geringen Anteilen des Cycloheptadiens **86** gefunden.



Als Primärschritt wird eine $[\sigma_{2a} + \sigma_{2a}]$ -Ringöffnung zum *cis, trans*-Dien **84** angenommen, das durch Conrotation den Bicyclus **85** bildet. **86** kann als Folgeprodukt von **85** betrachtet werden, da zum einen der Aneil von **86** mit steigender Temperatur zunimmt⁶¹⁾, zum anderen **86** bei der Thermolyse von **85** entsteht⁶²⁾.

Neben dem konzertierten Mechanismus der Ringöffnung von Bicyclobutanen wurden aber auch Diradikale als Zwischenstufen diskutiert, wie bei der Thermolyse von **2a** zum Cyclohexadien **87**^{3, 63)}.



Neuere theoretische Untersuchungen kommen ebenfalls zum Schluß, daß die thermische Bicyclo[1.1.0]butan-Butadien-Umlagerung einem nichtsynchrone Prozeß folgt⁶⁴⁾.

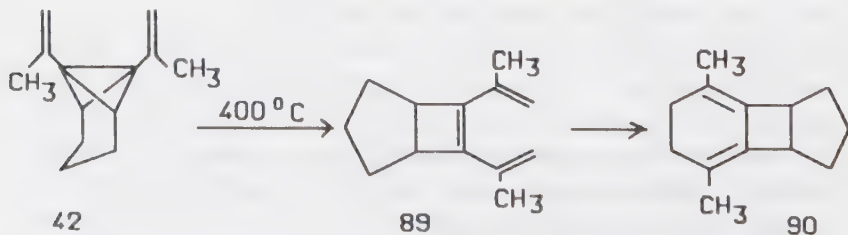
Über das thermische Verhalten der substituierten Derivate von **1a** bzw. **2a** gibt es bis jetzt noch keine weitergehenden Studien. Zwar hatte Zoch einige substituierte Tricycloheptane thermolysiert⁶⁵⁾, jedoch geschah dies nicht in der Gasphase, so daß ein katalytischer Einfluß bei diesen Resultaten nicht auszuschließen ist. Die Gasphasenthermolyse einer Reihe von Alkenyl- und Alkynyl-Derivaten von **1a** und **2a** sollte weitere Einsichten in das Thermolyseverhalten von Bicyclobutanen ermöglichen.

2.1.2. Durchführung und Ergebnisse

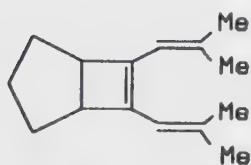
Um katalytische Einflüsse möglichst auszuschließen, wurden die Thermolysen in der Gasphase durchgeführt. Die zu thermolysierenden Verbindungen destillierte man durch eine Glasrohrspirale, die über einen Röhrenofen erhitzt wurde. In einer nachgeschalteten Kühlfalle fing man die erhaltenen Produkte auf. Die Untersuchungen wurden zunächst mit dem Olefin **12a** und dem Bisolefin **42** begonnen. Bei 320 °C konnte **12a** unumgelagert reisolliert werden. Erst eine Temperatursteigerung auf 400 °C ergab das erwartete Bicyclohepten **88** als einziges Produkt.



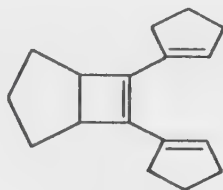
Die Thermolyse eines Olefin-substituierten Tricycloheptans verläuft damit analog zum Grundkörper **1a**. Das Bisolefin **42** thermolysierte man ebenfalls bei 400 °C, erhielt aber das erwartete Trien **89** nur in geringen Spuren. Als Hauptprodukt entstand eine neue Verbindung, deren spektroskopische Daten einzig die Struktur **90** zuließen.



Das Trien **89** unterliegt demnach unter den Reaktionsbedingungen einem electrocyclischen Ringschluß zum Cyclohexadien **90**, das als Struktureinheit ein Bis-*exo*-methylenbicyclobutan aufweist. Die Thermolysen weiterer 1,7-Diolefintricycloheptane sollten zeigen, inwieweit diese Isomerisierung einen allgemeinen Zugang zu diesem Strukturtyp erlaubt. Aus den Dienen **44** und **47** erhielt man bei 400 °C aber nur die Triene **91** und **92**.



91



92

Der electrocyclische Ringschluß zu den Cyclohexadienen ist in diesen Systemen blockiert. Möglicherweise behindern die endständigen Substituenten an den Trienen **91** und **92** die für eine Cyclisierung notwendige Disrotation der Olefin-Einheiten.

Um eine Cyclisierung doch zu erzwingen, wurde **91** nochmals bei 460 °C thermolysiert. Das Resultat war aber ein nicht aufklärbares Gemisch von Olefinen. Dies deutete auf eine Isomerisierung der Bicyclohepten-Einheit zu Cycloheptatrienen hin.

Wie verhielten sich nun die Halogen-substituierten Olefin-Derivate von **1a** bei der Thermolyse? Bei 400 °C konnte **55** direkt in das Benzocyclobuten-Derivat **95** übergeführt werden. Die Strukturbestimmung von **95** erfolgte anhand der ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopischen Daten. Abbildung 1 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **95** in CDCl₃. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffe sind im Einklang mit den Daten bekannter Benzocyclobutene⁶⁶⁾.

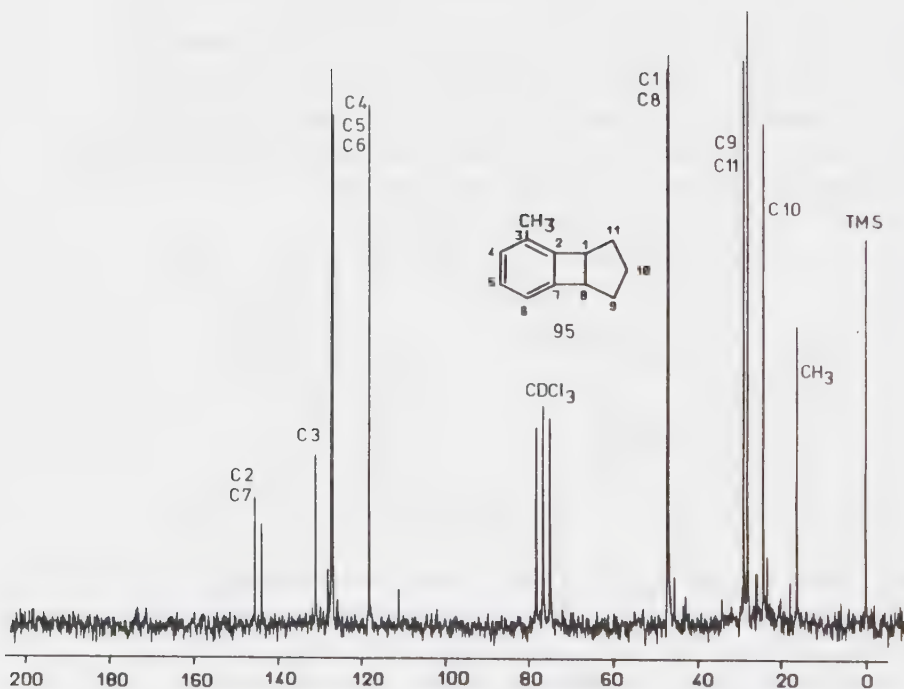
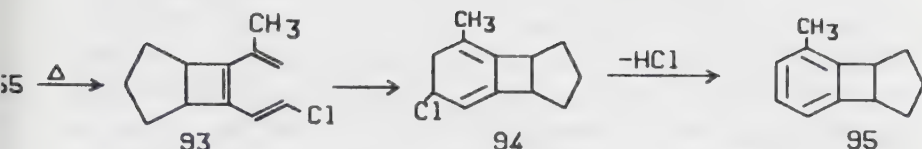


Abb. 1 : ^{13}C -NMR-Spektrum von **95** in CDCl_3

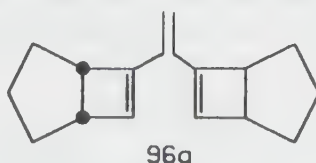
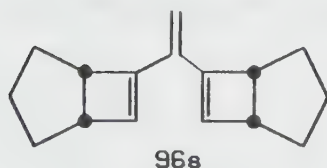
Im Primärschritt sollte sich aus **55** analog der Thermolyse von **12a** das Trien **93** bilden. **93** hat die Möglichkeit zum Ringschluß zu **94**, das durch Abspaltung von Holgenwasserstoff (HCl) zu **95** aromatisiert (siehe Schema 9).

Schema 9 :



Ob dieser neue Weg zu Bicyclobutenen ausbaufähig war, sollten die Thermolysen weiterer halogenerter Bis-Olefine zeigen. Die Destillation von 56 und 57 bei 400 °C ergab aber jeweils ein nicht aufklärbares Gemisch olefinischer Verbindungen. Dieses Ergebnis spricht für ein Durchlaufen der Zwischenstufe 94 bei der Bildung von 95, da in 56 und 57 der electrocyclische Ringschluß nach der Isomerisierung zum Trien, ähnlich wie in 91 und 92, blockiert sein sollte. Die HCl-Abspaltung müßte dann auf der Stufe des Triens erfolgen, was scheinbar zu einem undefinierten Produktgemisch führt.

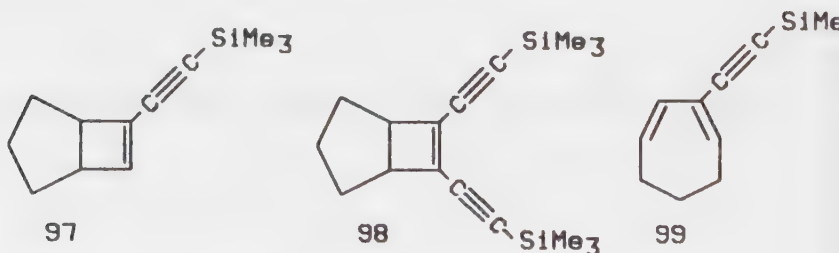
Eine erfolgreiche Isomerisierung war wieder ausgehend von dem 1,1-substituierten Ethen 49a möglich. Bei 400 °C isolierte man ein 1 : 1-Gemisch der *syn*- und *anti*-Isomeren 96a und 96a. Die Identifizierung erfolgte über das ^{13}C -NMR-Spektrum, das einen doppelten Signalsatz für die beiden Isomeren zeigte.



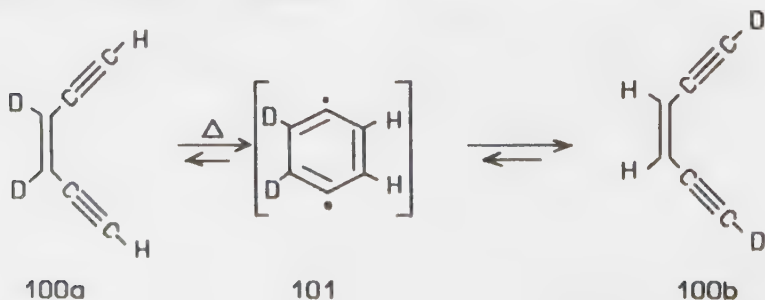
Mit den 1,2-substituierten Olefinen **53a** und **54a** erbrachte die Thermolyse bei 400 °C kein interpretierbares Ergebnis. Eine Verringerung der Temperatur auf 350 °C zeigte das gleiche Resultat.

In **53a** und **54a** sind die beiden Tricycloheptyl-Reste im Gegensatz zu **49a** über das Olefin konjugiert verknüpft. Diese Konjugation könnte Ursache des unspezifischen Thermolyseverhaltens von **53a** und **54a** sein. Die unterschiedliche Reaktivität von **53a** und **54a** gegenüber **49a** zeigte sich bereits in der deutlich erhöhten Empfindlichkeit von **53a** und **54a** gegenüber Luftsauerstoff.

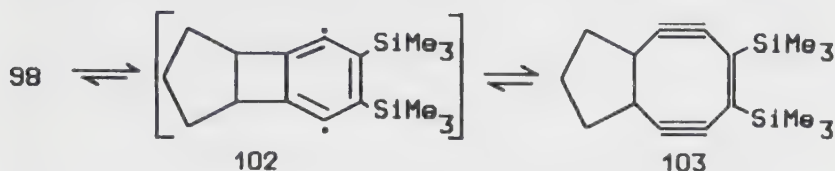
Eindeutigere Ergebnisse konnten bei den Thermolysen der Acetylen-Derivate von **1a** erzielt werden. Bereits bei 370 °C isomerisierten **71a** und **72** zu den Bicycloheptenen **97** und **98**. Steigerte man die Temperatur auf 390 °C bildete **71a** das Cycloheptadien **99**, während **72** unter diesen Bedingungen ein nicht identifizierbares Olefin-Gemisch ergab.



Die Thermolyse eines Endlins, das als Strukturelement in **98** vorliegt, wurde bereits von Bergman⁶⁷⁾ untersucht. Das Endlin **100a** isomerisierte bei 300 °C zu **100b**. Als mögliche Zwischenstufe wurde das Diradikal **101** angenommen. Abfang-Experimente bestätigten das Auftreten von **101**.



98 würde bei einer analogen Isomerisierung das Diradikal **102** liefern, das sich in das cyclische Endiin **103** umwandeln könnte.

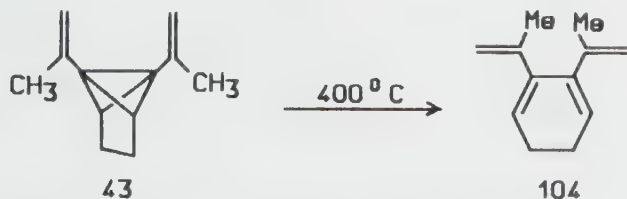


103 wäre unter den Reaktionsbedingungen sicher nicht stabil. Ausgehend von **102** existieren noch weitere Isomerisierungsmöglichkeiten, so daß der unspezifische Verlauf der Thermolyse von **72** bei höheren Temperaturen verständlich wird.

Der Versuch, das entsilylierte Bisacetylen **77** analog **72** umzu-
lagern, führte ebenso zu undefinierten Isomeren-Gemischen.

Trotz der zum Teil unklaren Ergebnisse hat man mit der Thermolyse von **71a** bzw. **72** einen einfachen Einstieg in die Chemie von Acetylen-substituierten Cylobutenen und Cycloheptadienen, deren Darstellungen auf andere Weise sicher schwierig ist.

Gleichfalls neu war Weg zu 2,3-Vinylcyclohexadienen über die Thermolyse der Bisolefin-Derivate von **2a**. Bei 410°C lagerte das Tricyclohexan **43** in das Cyclohexadien **104** um.



2,3-Divinylcyclohexadiene sind sehr instabile Verbindungen und lassen sich meist nur auf komplizierten Wegen darstellen⁽⁶⁸⁾. Mit **43** hat man eine relativ stabile Lagerform eines Divinylcyclohexadiens, aus dem dieses auf einfache Weise generiert werden kann.

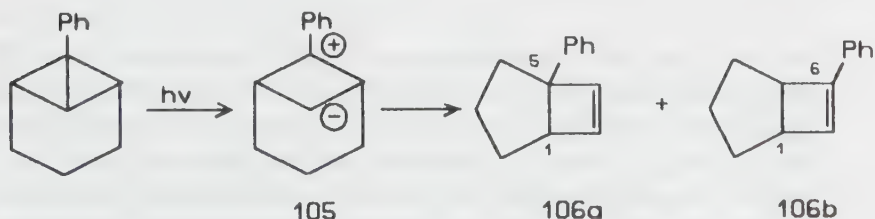
2.1.3. Abschließende Betrachtung

Die Thermolysen der Alkenyl- und Alkynyl-Derivate von **1a** und **2a** brachten keine neuen Erkenntnisse über den Mechanismus dieser Reaktion, da sich alle Resultate in das bereits bekannte Bild einfügten. So erhielt man aus den Derivaten von **1a** die substituierten Bicyclo[3.2.0]heptene, die Derivate von **2a** ergaben substituierte Cyclohexadiene. Vom präparativen Standpunkt aus gesehen, waren die durchgeführten Umsetzungen erfolgreich. Es wurden neue Wege zu konjugierten olefinischen und acetylenischen Systemen eröffnet, die im allgemeinen schwer zugänglich sind. Mit der Thermolyse von **55** fand man eine neue Synthese für Benzocyclobutene, die immer wieder als Synthese-Bausteine Anwendung finden.

2.2. Photolysen

2.2.1. Allgemeines

Die Photochemie der Bicyclobutane wurde bis heute wenig bearbeitet. Ein Grund dafür ist in dem niedrigen $\lambda_{\max}$ -Wert zu sehen, der für Bicyclobutan und seine Alkyl-substituierten Derivate unter 200 nm liegt. Für photochemische Reaktionen der Bicyclobutane ist daher die Einführung von Chromophoren notwendig. Erst 1985 wurde von Srinivasan über die Photolyse des unsubstituierten Bicyclobutans berichtet⁶⁹⁾. Danach ergibt Bicyclobutan unter Bestrahlung bei 185 nm in 90 % 1,3-Butadien. Durch Markierungsexperimente wurde gezeigt, daß die Isomerisierung über eine diradikalische Öffnung der Zentralbindung und über einen konzertierten Mechanismus erfolgen kann. Evidenzen für eine ionische Öffnung der Zentralbindung wurden von Shono und Mitarbeitern gefunden^{70,71)}. Sie bestrahlten 1-Phenyl-substituierte Tricycloheptane, in denen der Phenylrest mit elektronenziehenden und elektroschiebenden Resten substituiert war. Mit Donor-substituierten Aromaten erhielten sie ausschließlich die in 5-Position arylierten Bicyclo[3.2.0]heptene **106a**, mit Akzeptor-Substituenten aber Gemische von **106a** mit den in 6-Position substituierten Isomeren **106b**.

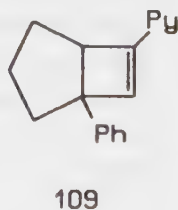
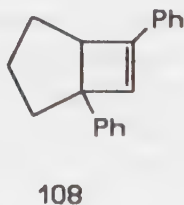
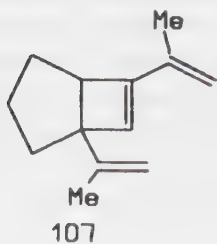


Daraus schlossen sie auf eine zwitterionische Zwischenstufe **105**, aus der sich über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung die Bicyclen **106a** und **106b** bildeten. Die Produktverteilung wird über die Stabilisierung des kationischen Zentrums in **105** durch den Aromaten gesteuert. Allerdings konnte ein polarisierter konzertierter Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.

Die über die Ni-Katalyse zugänglich gewordenen Bisaryl- und Bisalkenyl-Derivate von **1a** und **2a** waren geeignete Verbindungen für weitergehende Studien der Photolyse von substituierten Bicyclobutanen.

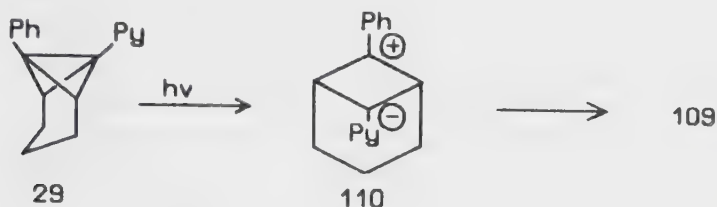
2.2.2. Durchführung und Ergebnisse

Brauchbare Modelle für photolytische Untersuchungen waren das Bisolefin **42**, sowie die Bisaryl-Verbindungen **22**, **29** und **30**. Die Bestrahlungen wurden mit einer 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe in Ether als Lösungsmittel durchgeführt. Bis auf **30** konnten alle Verbindungen in die 1,6-disubstituierten Bicycloheptene **107**, **108** und **109** umgewandelt werden.



Benötigte man für die vollständige Isomerisierung von **42** zu **107** eine Photolysezeit von 20 Stunden, konnte **108** bzw. **109** bereits nach 3 Stunden quantitativ aus **22** bzw. **29** erhalten werden. Das Thienyl-Derivat **30** zeigte nach einer Bestrahlungszeit von 12 Stunden keinerlei Umlagerung. Die Strukturbestimmungen von **107**, **108** und **109** erfolgten mit Hilfe der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren. Das Substitutionsmuster in **109** konnte eindeutig über das ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich mit dem Spektrum von **108** bestimmt werden. Die Resultate bestätigten die Ergebnisse von Shono und Mitarbeitern. Die Bildung von **107** - **109** kann ebenfalls über eine ionische Öffnung der Zentralbindung erklärt werden. Am auffälligsten dabei war die Umlagerung von **29** zu **109**,

da man nur das Produkt mit dem dem Pyridinrest an der 6-Position fand. Geht man von einer ionischen Öffnung der Zentralbindung unter Bildung der Zwischenstufe 110 aus, sollte sich das kationische Zentrum auf der Seite des Phenylrestes befinden, da Pyridin als elektronenarmer Aromat das Kation destabilisieren würde.



Die eindeutige Polarisation der Zwischenstufe **110** legte somit die Richtung der weiteren Umlagerung zu **109** fest. Ein polarisierter konzertierter Mechanismus kann auch hier nicht ausgeschlossen werden. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Photoisomerisierung von **22** und **29** gegenüber **42**, sowie die Stabilität von **30** bei der Bestrahlung kann an einer unterschiedlichen Wechselwirkung der Substituenten mit der Zentralbindung liegen. Eine denkbare Erklärung wäre aber auch die unterschiedliche Lichtabsorption durch die Substituenten, die mit der Absorption der Zentralbindung konkurriert.

Für die photochemischen Untersuchungen ebenso geeignet war das Divinyltricyclohexan **43**. Nach 16-stündiger Bestrahlung von **43** in Pentan erhielt man ein Gemisch unbekannter Olefine. Durch eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel konnte man 110 mg (22 %) eines Isomeren rein erhalten. Große Probleme bereitete die Strukturaufklärung dieses Isomeren. Abbildung 2 zeigt das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der unbekannten Verbindung.

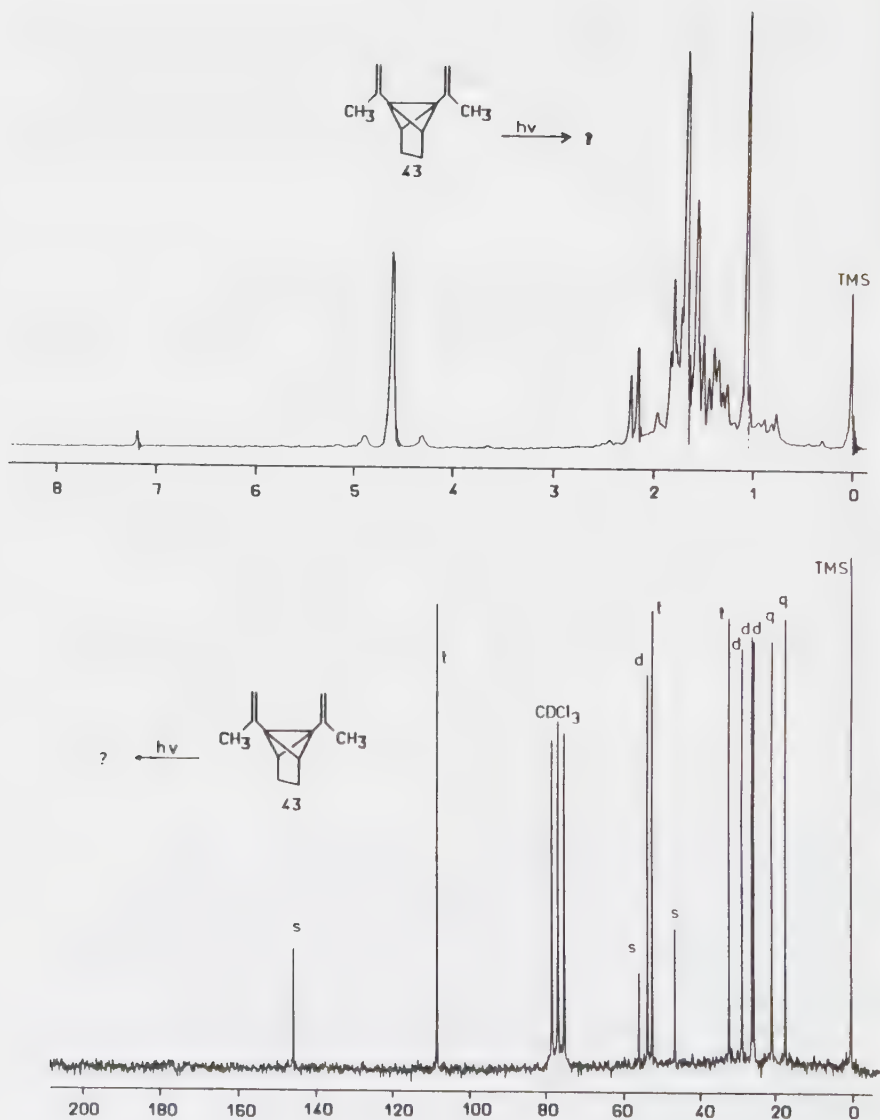
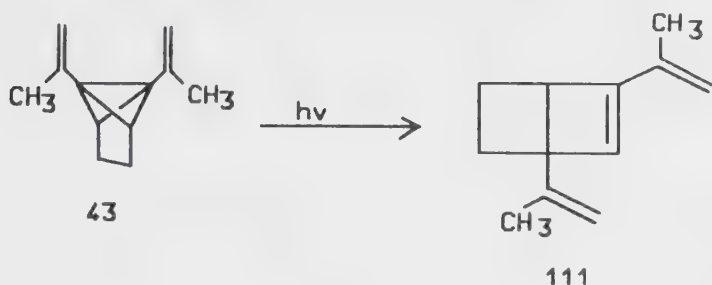


Abb. 2 : ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum des unbekannten Photo-
lyse-Produktes von **43**.

Das ^{13}C -NMR zeigt mit 12 Linien eine unsymmetrische Verbindung. Deutlich erkennt man das Vorhandensein nur mehr einer Propenyl-einheit. Aus den chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten kann man ersehen, daß es sich um eine komplexe tri- oder tetra-cyclische Struktur handeln muß. Die Konstruktion einer möglichen Struktur aus den Multiplizitäten führt zu mehreren Lösungen, die entweder aufgrund der chemischen Verschiebungen nicht plausibel sind, oder für die man keinen vernünftigen Bildungsmechanismus findet. Geht man bei **43** von einer Isomerisierung analog **42** aus, sollte als Primärprodukt das Bicyclohexen **111** gebildet werden, das unter Bestrahlung weitere Umlagerungen durchlaufen könnte.

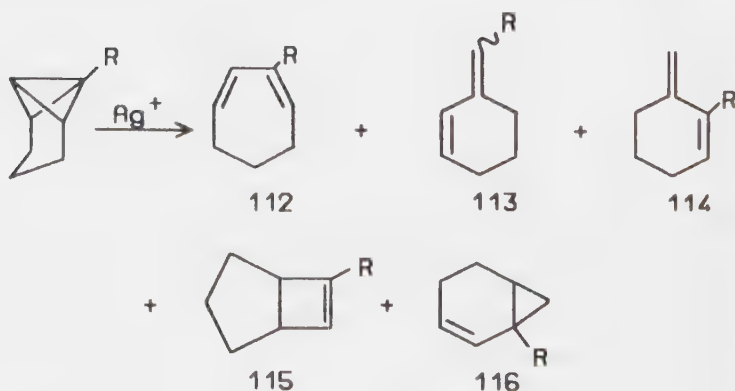


Eindeutige Aussagen darüber sind aber erst möglich, wenn die Struktur des unbekannten Isomerisierungsproduktes gelöst wird. Eine wertvolle Hilfe wäre ein selektiv entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem man die Multiplizitäten der direkt verknüpften Kohlenstoffe bestimmen kann.

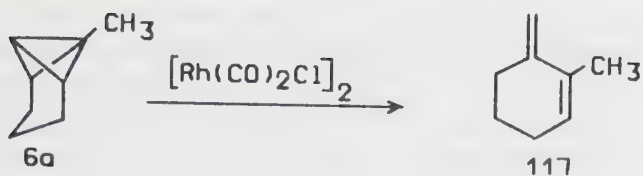
2.3. Übergangsmetall-katalysierte Isomerisierungen

2.3.1. Allgemeines

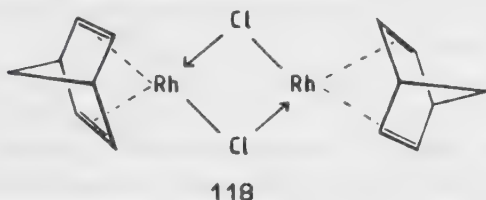
Die Isomerisierung von Bicyclobutanen unter dem katalytischen Einfluß von Übergangsmetallen führt meist zu Produktgemischen. Einen Eindruck von der Kompliziertheit dieser Reaktion vermittelt ein Übersichtsartikel von Bishop¹⁶⁾. Je nach eingesetztem Übergangsmetall erhält man die unterschiedlichsten Isomerisierungsprodukte. Aber auch Einflüsse wie die Wahl des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur oder die Variation der Liganden im Katalysator-Komplex wirken sich auf den Reaktionsablauf aus. Die Isomerisierung von 1-substituierten Tricycloheptanen mit Silber-Ionen ergibt ein Gemisch der Olefine 112 - 116, wobei die Produktverteilung neben den bereits aufgeführten Parametern noch zusätzlich durch die Art der Substituenten beeinflusst wird.



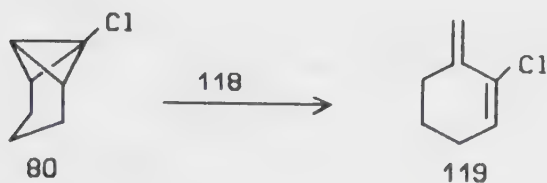
Dennoch gibt es auch Beispiele für eindeutig ablaufende Isomerisierungen. Mit dimerem Rhodiumdicarbonylchlorid ($(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2$) isomerisiert **6a** in 98 % zu Methylencyclohexen **117**⁷²⁾.



Als geeigneter Katalysator für spezifische Umlagerungen erwies sich auch der Rhodium-Komplex **118**.



Die Umsetzung des Chlor-substituierten Tricycloheptans **80** mit katalytischen Mengen an **118** ergab einzig das Cyclohexen **119**⁷³⁾.

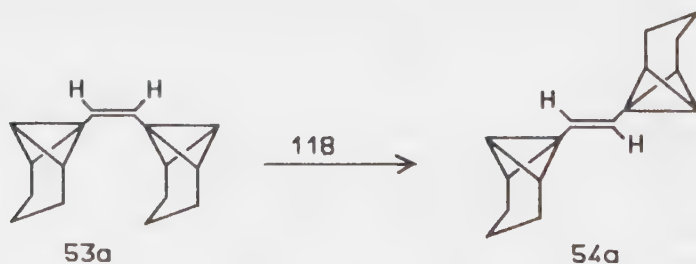


Diese sehr spezifisch ablaufenden Isomerisierungen von substituierten Tricycloheptanen gaben Grund zur Hoffnung, daß auch mit den Alkenyl- und Alkynyl-Derivaten von **1a** eindeutige Umlagerungen erfolgen könnten.

2.3.2. Durchführung und Ergebnisse

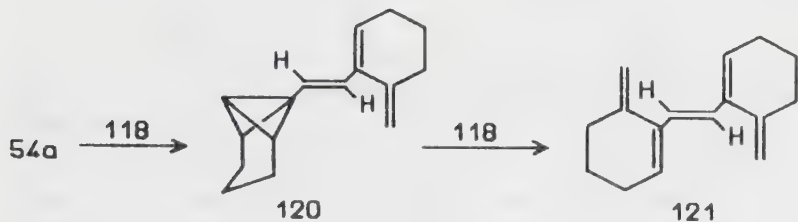
Die Isomerisierung der Alkenyl-Derivate von **1a** sollte zunächst mit Silber(I)-Ionen in Form von Silbertetrafluoroborat (AgBF_4) versucht werden. Dazu wurden **12a**, **49a** und **53a** in Ether gelöst und bei 0°C mit 0.5 - 1 Molproz. AgBF_4 versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich innerhalb weniger Stunden braun-schwarz. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man einen schwarzen, polymeren Rückstand, aus dem es nicht möglich war, durch Destillation irgendwelche Produkte zu isolieren. Silber(I)-Ionen schieden damit für eine eindeutig ablaufende Isomerisierung der Alkenyltricycloheptane aus.

Weitaus bessere Resultate ergaben die Umsetzungen mit dem Rh-Komplex **118**. Zuerst wurde eine 0.1 M Lösung von **53a** mit 1.5 Molprozent **118** für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Ergebnis war nicht eine Umlagerung des Bicyclobutan-Gerüstes in **53a**, sondern man isolierte ein 1 : 1-Gemisch von **53a** mit seinem *trans*-Isomeren **54a**.

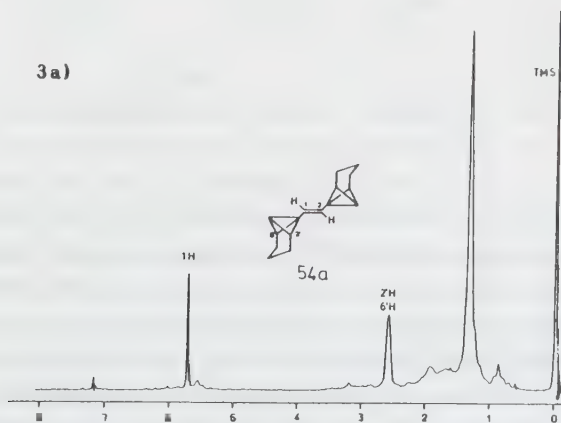


Unter diesen Reaktionsbedingungen greift der Rh-Katalysator also bevorzugt die Doppelbindung in **53a** an und ermöglicht damit dem Olefin, in die energetisch günstigere *trans*-Form umzulagern. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen war aber eine Isomerisierung des Bicyclobutan-Gerüstes durch **118** möglich. Um die Produktidentifizierung nicht durch zusätzliche *cis-trans*-Isomerisierungen zu erschweren, ging man in der folgenden Umsetzung gleich vom *trans*-Olefin **54a** aus. Eine 0.05 M Lösung von **54a** in Chloroform ergab mit 2 Molprozent **118** nach einer Stunde

bei 80 °C ein 1 : 1-Gemisch von **54a** mit dem Olefin **120**. Führt man die gleiche Umsetzung in konzentrierterer Lösung mit 3 Molprozent **118** durch, isolierte man als einziges Produkt **121** in einer Ausbeute von 60 %.



Erstaunlich bei dieser Reaktion war der stufenweise Ablauf, bei dem zunächst nur ein Tricycloheptylrest in **54a** angegriffen wurde. Die Isomerisierung des zweiten Restes in **120** erfolgte erst, wenn alles **54a** zu **120** isomerisiert war. Sehr gut ließ sich dieser stufige Ablauf ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Abbildungen 3a-c zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Umlagerung von **54a** über **120** zu **121** in CDCl_3 .



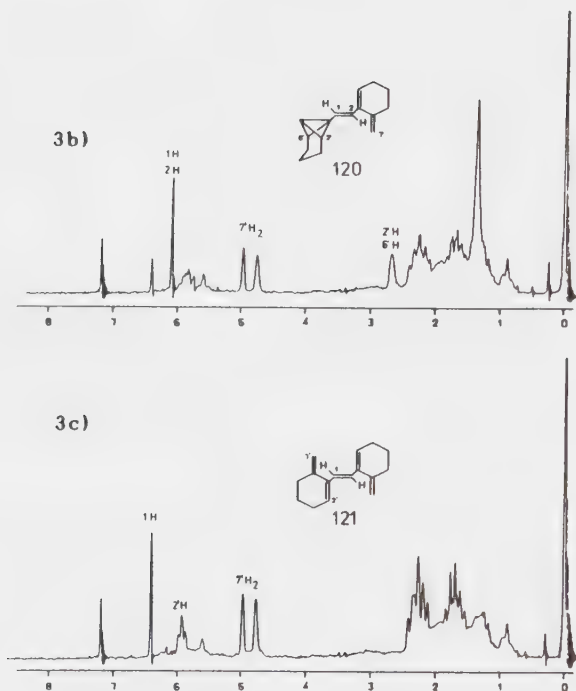
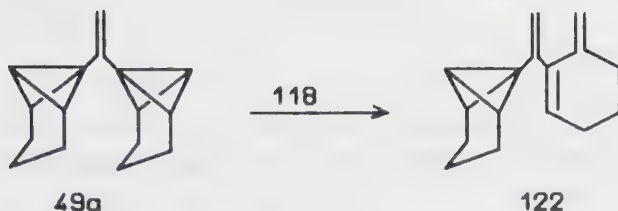
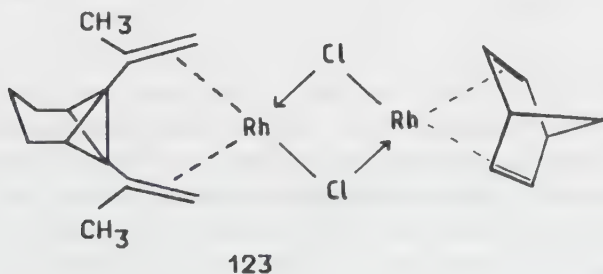


Abb. 3 : ^1H -NMR-Spektren der Rh-katalysierten Isomerisierung von **54a** in CDCl_3 ; a) vor Rh-Zugabe; b) nach 30 Min. bei $80\text{ }^\circ\text{C}$; c) nach 1 Stunde bei $80\text{ }^\circ\text{C}$

Wie kann man sich diesen stufigen Mechanismus erklären? In **120** hat das Tricycloheptan einen Trien-Substituenten, der in der Lage sein sollte, ein angreifendes Rh-Ion sehr gut zu komplexieren. Damit besitzt die Bicyclobutan-Einheit in **120** praktisch eine Schutzgruppe gegen Metallionen. In **54a** ist diese Abschirmung nicht gegeben und es wird deshalb bevorzugt durch **118** isomerisiert. Erst wenn alles **54a** zu **120** umgelagert hat, erfolgt auch ein Angriff auf den Tricycloheptylrest in **120**. Bestätigung erfährt diese Theorie durch den Versuch der Isomerisierung von **42** und **49a**. Setzte man **49a** unter den gleichen Bedingungen wie **54a** mit **118** in Chloroform bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ um, erhielt man ein 1 : 2-Gemisch von **49a** mit dem einfach umgelagerten Produkt **122**.



Der Versuch einer Isomerisierung des zweiten Tricycloheptylrestes in **122** durch längere Reaktionszeiten und weitere Zugaben von **118**, scheiterte. Man beobachtete lediglich eine langsame Polymerisation. Ebenso erfolglos war die gezielte Isomerisierung von **42**. Nach 5 Stunden bei 80 °C in Chloroform zeigte **42** keine Veränderung mit **118**. Eine weitere Zugabe von **118** führte dann zu einer allmählich einsetzenden Polymerisation. Möglicherweise schirmen die Olefin-Substituenten in **43** durch Bildung von Komplexen wie **123** die Bicyclobutan-Einheit so gut ab, daß ein Angriff des Metall-Ions verhindert wird.



Aufgrund der Fähigkeit der Olefin-Substituenten, die Bicyclobutan-Einheit gegen eine Rh-katalysierte Isomerisierung abzuschirmen, ist eine präparative Anwendung dieser Reaktion bei den Alkenyl-Derivaten von **1a** nur beschränkt möglich. Mit der gezielten Isomerisierung von **54a** zu **121** hat man aber einen neuen und einfachen Weg zu konjugierten polyolefinischen Strukturen gefunden. Eine Übertragung dieser Reaktion auf das Acetylen **66a** war leider nicht möglich. Die Umsetzung mit **118** in Chloroform ergab bereits bei Raumtemperatur eine langsame Polymerisation.

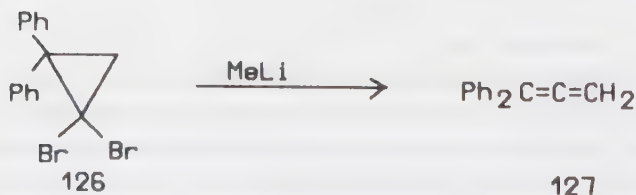
3. Carben-Additionen

3.1. Allgemeines

Der einfache Zugang zu Olefin-substituierten Tricycloheptanen über die Ni-Katalyse erlaubte die Anwendung klassischer Methoden für eine weitere Funktionalisierung. Eine solche klassische Reaktion für Olefine ist die Carben-Addition. Mit ihr bietet sich die Möglichkeit der Umwandlung von Olefinen zu Cyclopropanen. Erfolgt die Carben-Addition mit Dihalogenocarbenen, ermöglichen die Halogene in den erhaltenen Dihalogenocyclopropanen weitere Reaktionen. So ergibt das Dibromcyclopropan **124** mit MeLi das Bicyclobutan **125**^{74,75}.



Auf die Alkenyltricycloheptane übertragen, wäre dies ein neuer Weg zu gekoppelten Bicyclobutanen. Dibromcyclopropane sind aber auch Vorstufen für Allene. Die Umsetzung von **126** mit MeLi liefert als einziges Produkt das Allen **127**⁷⁶).

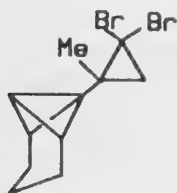


Die Umwandlung der Alkenyl- zu Allenyltricycloheptanen könnte über eine Dibromcarben-Addition gelingen. Die Eigenschaft der Bicyclobutane, selbst mit Carbenen zu reagieren⁷⁷), stellte aller-

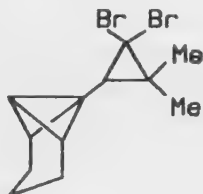
dings einen Unsicherheitsfaktor für die geplanten Carben-Additionen dar.

3.2. Durchführung und Ergebnisse

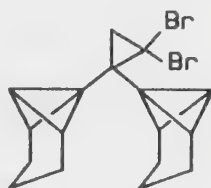
Aus den synthetisierten Alkenyltricycloheptanen wählte man die Olefine **12a**, **38a** und **49a** für die geplanten Carben-Additionen aus. Die Umsetzung erfolgte mit Dibromcarben, indem man das jeweilige Olefin mit Kalium-*tert*-butylat in Pentan vorlegte und bei 0 °C Bromoform zutropfte. Als Reaktionsprodukte isolierte man die Cyclopropyl-Derivate **128**, **129** und **130**.



128



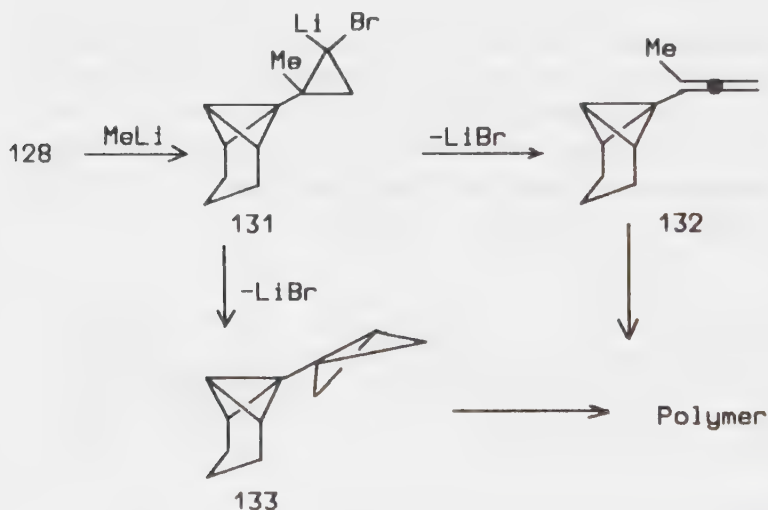
129



130

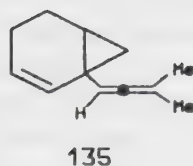
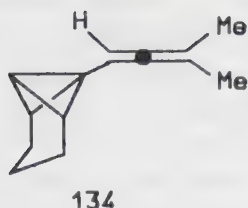
Für eine Reaktion des Carbens mit den Bicyclobutan-Einheiten wurden keine Hinweise gefunden. **128** und **129** ließen sich durch Destillation im Hochvakuum in Ausbeuten um 60 % isolieren und anhand der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren eindeutig identifizieren. Schwierigkeiten bereitete aber **130**. Es war nicht möglich, **130** im Hochvakuum zu destillieren, da dies zu einer Zerstörung von **130** führte. Als Strukturbeweis lag somit nur das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes vor. Stabilitätsunterschiede zeigten **128** und **129**. Während **128** in CDCl_3 für mehrere Tage haltbar war, zersetzte sich **129** in diesem Lösungsmittel innerhalb weniger Stunden unter Schwarzfärbung in undefinierte Olefine. Wie verhalten sich nun die Dibromcarben-Addukte **128** und **129** bei Umsetzung mit MeLi ? Eine Lösung von **128** in Ether wurde bei -30 °C mit einem Äquivalent MeLi versetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung unter Sauerstoffausschluß erhielt man einen zähen,

polymeren Rückstand. Durch Destillation war es möglich, eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit zu isolieren, deren ^1H -NMR-Spektrum auf das Allen **132** schließen ließ. Die Ausbeute an **132** betrug lediglich 4 %. Erfolgte die Umsetzung von **128** mit MeLi bei -78°C war die Ausbeute an **132** noch geringer.



Der erste Schritt der Umsetzung von **128** mit MeLi ist sicher ein Halogen-Metall-Austausch unter Bildung des Carbenoids **131**. Dies ist in der Lage, unter Lithiumbromid (LiBr)-Abspaltung in **132** umzulagern⁷⁷⁾. Denkbar ist auch die Entstehung des gekoppelten Bicyclobutans **133** durch eine Carbenoid-Insertion in die C-H-Bindung der Methylgruppe in **131**^{75, 76)}. Für den großen Polymeranteil der Reaktion könnte die sicher hohe Instabilität von **133** verantwortlich sein, es wäre aber auch eine durch MeLi induzierte Polymerisation des Allens **132** möglich⁷⁸⁾.

Eindeutig verlief die Umsetzung von **129** mit MeLi bei -30°C . Mit einer Ausbeute von 49 % entstand das Allen **134**. Als Verunreinigung wurde das isomere Norcaren **135** in 15 % gebildet. **134** zeigte im ^{13}C -NMR-Spektrum eine für das allenische C-2 typische⁷⁹⁾ Verschiebung von $\delta = 202$.

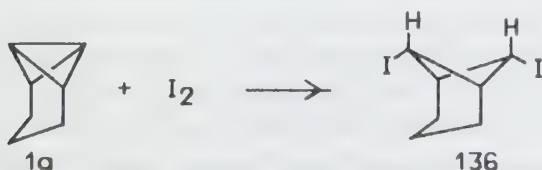


Die Bildung von **134** kann ebenfalls über den für **132** beschriebenen Mechanismus erfolgen. Für die Entstehung von **135** kommt nur eine Säure-katalysierte Isomerisierung von **134** in Frage, die bei der Synthese von **12a** bereits das analoge Norcaren-Derivat **14** erbrachte. Gelänge es noch, die Säurespuren in dieser Reaktion zu vermeiden, wäre die Umsetzung von **129** mit MeI ein ergiebiger Weg zu Allen-substituierten Tricycloheptanen. Der geringe Polymeranteil bei der Synthese von **134** könnte bedingt sein durch die beiden endständigen Methylgruppen in **134**, die einen Angriff von MeI an das Allen erschweren.

4. Addition von Iod

4.1. Allgemeines

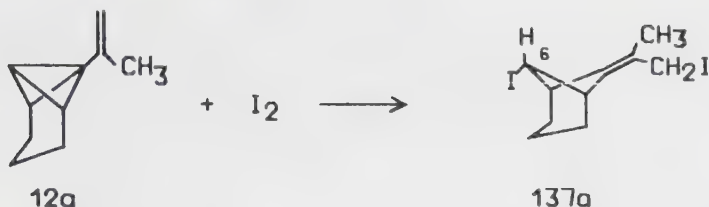
Die Addition von Iod an die Zentralbindung im Tricycloheptan **1a** erzeugt das Diiodnorpinnan **136**⁸⁰⁾. Auffällig an **136** ist die *cis*-Anordnung der beiden Iod-Atome.



Die für eine Halogen-Addition ungewöhnliche Stereochemie legte den Schluß nahe, daß es sich hier eher um einen radikalischen als einen ionischen Prozeß handelte. Das Ausbleiben jeglicher Umlagerungsprodukte, wie sie typisch sind für elektrophile Angriffe an Tricycloheptanen^{16,81)}, bestätigte einen radikalischen Ablauf. Neuere Versuche, in denen die Addition von Iod an **1a** unter Zusatz von Fremdionen erfolgte⁸²⁾, deuteten die Beteiligung von ionischen Zwischenstufen an, da es möglich war, Fremdionen anstelle eines Iod-Atoms einzubauen. Zu guter Letzt bleibt aber auch noch die Möglichkeit eines Elektronen-Transfer-Mechanismus, wie er von Hoz für die Bromierung von Bicyclobutanen vorgeschlagen wurde⁸³⁾. Die Stereochemie der Iod-Addition ist nicht mehr eindeutig, wenn sich Substituenten an der 1-Position des Tricycloheptans befinden. Bei den 1-Halogentrichicycloheptanen nahm der Anteil des *trans*-Additionsproduktes zu, je elektronegativer der Substituent war⁸²⁾. Wie beeinflussen nun olefinische oder acetylenische Substituenten den Reaktionsablauf der Iod-Addition an Tricycloheptanen? Die "Konjugation" der Zentralbindung mit den π -Systemen der Substituenten könnte Auswirkungen auf das Additionsverhalten von Iod an diese Bindung haben.

4.2. Durchführung und Ergebnisse

Tropfte man zu einer Lösung von **12a** in Ether eine etherische Lösung von Iod, beobachtete man eine sofortige Entfärbung der Iodlösung. Am Reaktionsendpunkt dieser "Titration" blieb eine leichte Rotfärbung, die durch Zugabe eines kleinen Tropfens **12a** sofort verschwand. Die verbrauchte Iodmenge entsprach ziemlich genau der eingesetzten Menge an **12a**, so daß von einem stöchiometrischen Umsatz ausgegangen werden konnte. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das sich schon bei leichter Erwärmung unter Iod-Abspaltung zersetzte. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab für das Iod-Additionsprodukt die *exo*-Methylenbornan-Struktur **137a**.



Die *endo*-Stellung des Iod-Atoms an der 6-Position in 137a konnte durch das ^1H -NMR-Spektrum eindeutig belegt werden. Das *exo*-6-H wird durch die Kopplung mit den Brückenkopf-Protonen 1-H und 5-H zu einem charakteristischen Triplet aufgespalten. Ein *endo*-ständiges Proton an dieser Position würde keine Wechselwirkung mit den Brückenkopf-Protonen zeigen^{81, 84}). Die diastereotopen Protonen der CH_2I -Gruppe haben das typische AB-Kopplungsmuster zweier Dubletts. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für das C-Atom dieser Position ein für Monoiod-substituierte Alkylgruppen typisches Hochfeld-Signal bei $\delta = 9.27$.

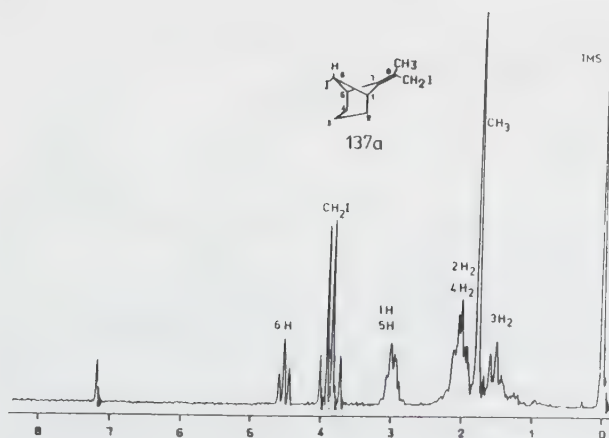


Abb. 4a : ^1H -NMR-Spektrum von 137a in CDCl_3

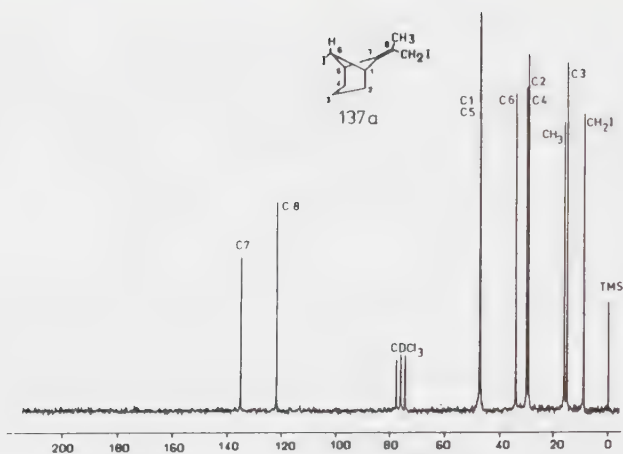
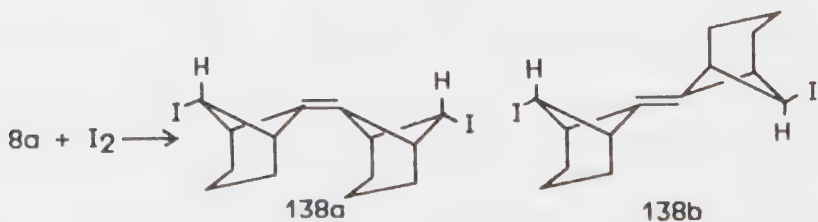


Abb. 4b : ^{13}C -NMR-Spektrum von **137a** in CDCl_3

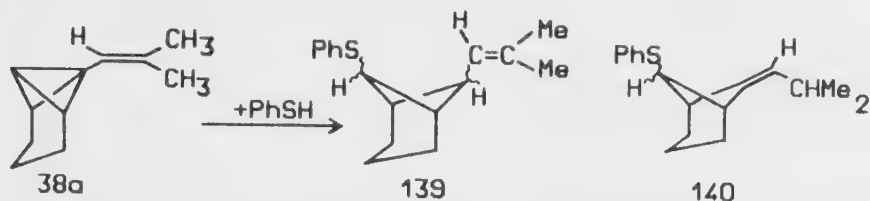
Der Angriff von Iod erfolgte demnach nicht über eine 1,2-Addition an die Zentralbindung von **12a**, sondern unter Beteiligung der olefinischen Doppelbindung im Sinne einer 1,4-Addition. Die Neigung zu einer 1,4-Addition bei "konjugiert" substituierten Tricycloheptanen war nicht ganz neu. Die Umsetzung des Bistricycloheptans **8a** mit Iod ergab ebenfalls über eine 1,4-Addition die Norpnylidene **138a** und **138b**⁸⁵).



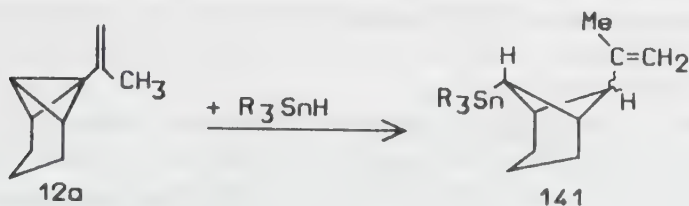
Bei der 1,4-Addition von Iod an **12a** war zunächst unklar, ob der ablaufende Mechanismus radikalischer oder ionischer Natur war. Ebenso konnten keine Aussagen darüber gemacht werden, welche

der beiden reaktiven Bindungen, die Zentralbindung oder die olefinische Doppelbindung, zuerst angegriffen wird.

Für Radikaladditionen an Vinyl-substituierte Tricycloheptane gab es bereits Beispiele. Die Umsetzung von **38a** mit Thiophenol ergab ein Gemisch der Isomeren **139** und **140**¹²⁾.

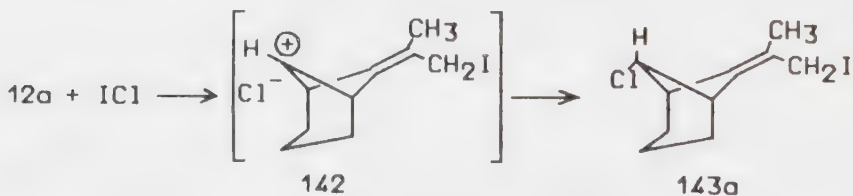


Das Verhältnis von **139** zu **140** betrug etwa 7 : 1. Dies bedeutete, daß der Angriff des Thiylradikals hauptsächlich am unsubstituierten Brückenkopf über eine 1,2-Addition erfolgte. Ähnliche Resultate zeigte die radikalische Addition von Trialkylzinnhydrid an **12a**^{8a)}.



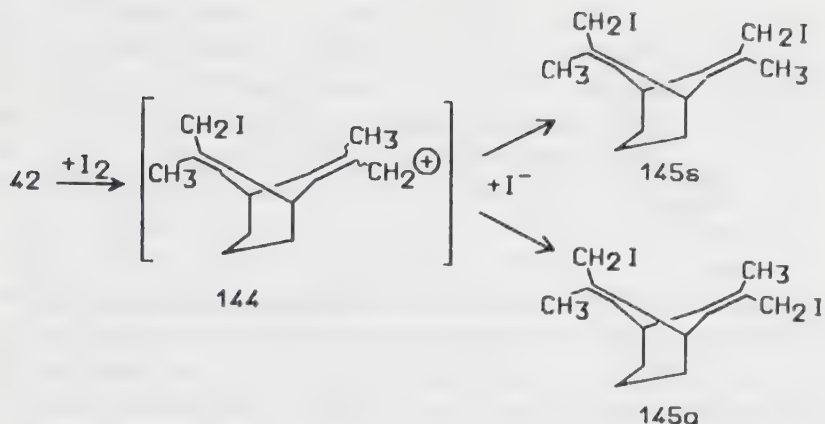
Bei dieser Umsetzung fand man ausschließlich einen 1,2-Angriff des attackierenden Agens am unsubstituierten Brückenkopf zum Norpinan **141**. Verliefe die Iod-Addition an **12a** über einen radikalischen Angriff, hätte man als Nebenprodukte ebenfalls 1,2-Addukte finden müssen. Da dies nicht der Fall war, scheint mir ein ionischer Ablauf der Iod-Addition wahrscheinlicher. Ob ein rein ionischer Mechanismus für eine 1,4-Addition an **12a** möglich ist,

sollte die Umsetzung mit Iodmonochlorid (ICl) zeigen. Die Reaktion von ICl mit **12a** verlief genau so eindeutig wie die Iod-Addition. Als einzige Verbindung isolierte man das Additionsprodukt **143a**.

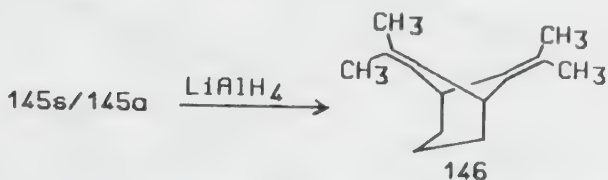


Die Strukturbestimmung von **143a** erfolgte über die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten durch Vergleich mit den Daten von **137a**. In ICl liegt als Elektrophil ein Iod-Kation vor. Die Struktur von **143a** beweist, daß der elektrophile Angriff des Iod-Kations nur an der olefinischen Doppelbindung unter Bildung des Kations **142** erfolgen konnte. **142** wird dann durch das Chlorid-Ion von der sterisch günstigeren *endo*-Seite abgefangen. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, daß ein elektrophiler Angriff ausschließlich an der olefinischen Doppelbindung erfolgt und einzig die Produkte einer 1,4-Addition liefert. Die Analoge der Produkte von Iod- und ICl-Addition verstärken den Verdacht eines ionischen Mechanismus bei der Iod-Addition an **12a**.

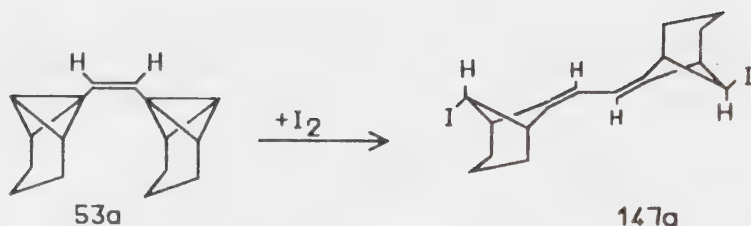
Der Angriff über die olefinische Doppelbindung bestätigte sich auch bei der Reaktion des Bisolefins **42** mit Iod. In einer quantitativen Umsetzung erhielt man ein 1 : 1-Gemisch der isomeren Bis-*exo*-methylenbornpinane **145a** und **145b**. Das Auftreten zweier Isomeren war zu erwarten, da die 1,6-Addition eines Elektrophils das Kation **144** bilden sollte, indem das positive Zentrum sowohl *syn*, als auch *anti* zur Iodmethyl-Gruppe stehen konnte.



Die 1,6-Addition von Iod an Bisvinyl-Derivate von **1a** war auch vom präparativen Standpunkt aus gesehen interessant, da sie einen einfachen Weg zu Bis-*exo*-methylenbornorpinanen ermöglichte. Die Iodatome konnten zudem noch problemlos durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) entfernt werden. Auf diese Weise erhielt man aus dem Gemisch von **145s** und **145a** in 92 % Ausbeute das Bis-*exo*-methylenbornorpinan **146**.

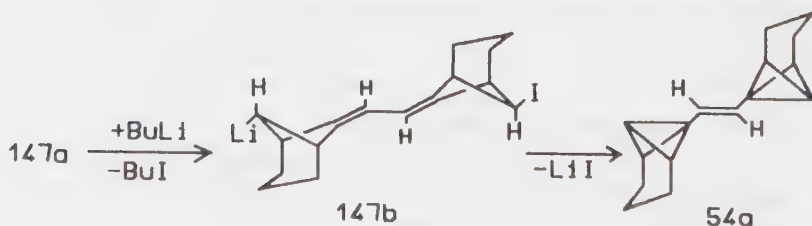


Etwas aus dem mechanistischen Rahmen fiel die Iod-Addition an das *cis*-Olefin **53a**. Über eine 1,6-Addition wurde quantitativ das Butadien-Derivat **147a** erhalten.



Mit dem postulierten Angriff an die Doppelbindung hätte man hier Produkte einer 1,4-Addition finden müssen. Möglicherweise erniedrigen die beiden Tricycloheptylreste an der Doppelbindung die Elektronendichte dieser Bindung derart, daß die Zentralbindung der Bicyclobutane nun die bei einem elektrophilen Angriff bevorzugtere elektronenreichere Bindung darstellt.

Ein überraschendes Ergebnis erhielt man bei der Reaktion von 147a mit BuLi. Tropfte man bei -30°C zwei Äquivalente BuLi in Ether zu einer etherischen Lösung von 147a, konnte nach wäßriger Aufarbeitung das *trans*-Olefin 54a destillativ in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden.

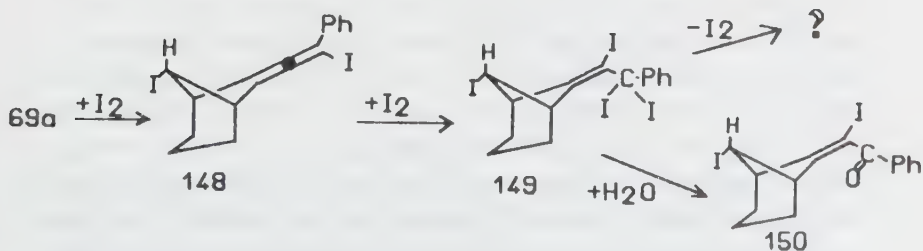


Das Erstaunliche an dieser Reaktion war die Fähigkeit des durch einen Halogen-Metall-Austausch gebildeten Anions 147b, über eine Distanz von 8 Bindungen Lithiumiodid (LiI) zu eliminieren. Die Reaktion war außerdem eine elegante und einfache Möglichkeit der *cis-trans*-Isomerisierung von 53a zu 54a. Um absolute Sicherheit über die Stereochemie von 54a zu erhalten, wurde eine

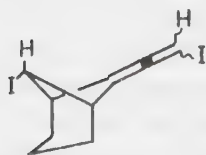
Monomethylierung durchgeführt. Die Reaktion erfolgte analog der Monomethylierung von **53a** und lieferte ein Produkt, das identisch war mit dem Kopplungsprodukt **65** aus **6c** und **52**. Damit war die *trans*-Anordnung in **54a** gesichert. Vollständigkeitshalber wurde auch **54a** mit Iod umgesetzt. Wie erwartet, erhielt man das dem Iod-Additionsprodukt an **53a** identische Butadien **147a**.

Die Addition von Iod an Alkenyltricycloheptane verläuft immer unter Beteiligung der olefinischen Doppelbindung. Bei Addition an Monoolefin-Derivate kann von einem elektrophilen Angriff über die Doppelbindung ausgegangen werden. Dagegen erfolgt bei 1,2-Ditricycloheptyl-Olefinen dieser Angriff über die Bicyclobutan-Einheiten.

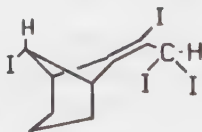
Ein etwas komplizierteres Reaktionssystem stellte die Umsetzung der Acetylen-Derivate von **1a** mit Iod dar. Versetzte man eine ätherische Lösung von **69a** mit einem Äquivalent Iod in Ether, erfolgte bereits nach Zugabe von etwa einem Drittel der Iodmenge keine Entfärbung der Iod-Lösung mehr. Zur Beseitigung des unumgesetzten Iods schüttelte man die Reaktionslösung mit einer wäßrigen Natriumthiosulfat-Lösung aus. Von der nun farblosen Etherlösung entfernte man den Ether und erhielt einen gelben Rückstand, der sich bereits nach kurzer Zeit wieder rot färbte. Eine Umkristallisation aus Ether lieferte ein weißes Pulver. Die spektroskopischen Daten sowie eine Elementaranalyse identifizierten dieses Pulver als das Keton **150**. Die Ausbeute betrug 36 %.



Geht man davon aus, daß die Addition von Iod an **69a** analog der Addition an **12a** verläuft, sollte sich zunächst das Allen **148** bilden. Die allenische Doppelbindung zeigt ebenfalls eine hohe Tendenz zur Iod-Addition⁸⁷⁾ und ermöglicht die Bildung des Tetraiod-Addukts **149**. In **149** liegt eine sehr labile geminale Diiodmethylgruppe vor, so daß mit einer leichten Iod-Abspaltung unter Bildung unbekannter Zersetzungsprodukte zu rechnen ist. Ausgehend von **149** ist aber auch die Hydrolyse zu **150** möglich⁸⁸⁾. Die Bildung des Allens als Zwischenstufe konnte bei der Iod-Addition an **68a** bewiesen werden. Die Reaktion mit einem Äquivalent Iod lieferte ein Gemisch der Verbindungen **151a**, **151b** und **152**.



151a/151b



152



153

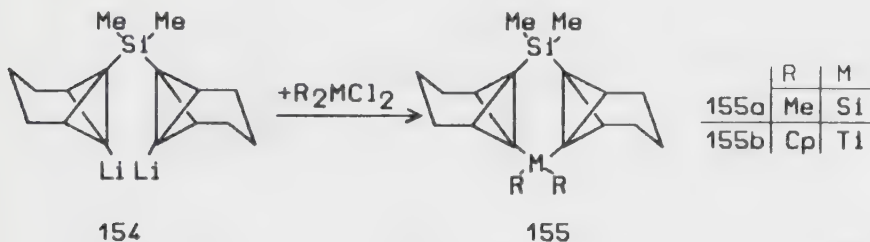
Im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes erkannte man zunächst ein Gemisch von **151a**, **151b** und **152** im Verhältnis 4.5 : 4.5 : 2. Setzte man das Reaktionsprodukt der normalen Luftfeuchtigkeit aus, trat als weitere Verbindung der Aldehyd **153** auf, ein Hydrolyseprodukt von **152**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches bestätigte die vermuteten Strukturen. Ein analoger Ansatz mit zwei Äquivalenten Iod ergab als einzige Verbindung zunächst **152**, das aber wieder teilweise zu **153** hydrolysierte. Die Iod-Addition an die Acetylene **68a** und **69a** verläuft nach dem gleichen Schema wie die Addition an Alkenyl-Derivate von **1a**. Neben der Bildung von Allenen tritt als Konkurrenzreaktion die Addition von Iod an die allenische Doppelbindung auf. Die Folge sind komplexe Produktgemische, die eine präparative Anwendung dieser Reaktion zur Synthese von Allenen einschränken.

5. Synthesen von Propellanen

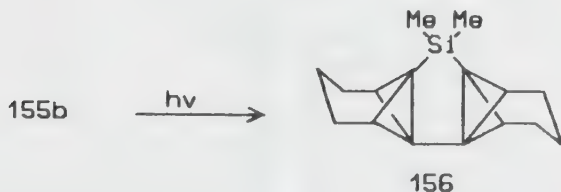
5.1. [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane

5.1.1. Allgemeines

Ein von Szelmies und Zoch⁸⁹⁾ entwickelter Weg zu [4.1.1]Propellanen bestand in der Überbrückung des Dianions **154** mit Dichloriden zum Heteropropellan **155a**.



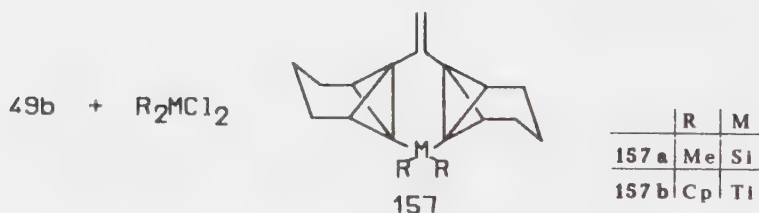
Butkowskyj-Walkiw⁹⁰⁾ konnte diese Methode erfolgreich für das Titana-Propellan **155b** anwenden. Durch Bestrahlung von **155b** war eine Eliminierung von "Titanocen" unter Bildung des [3.1.1]Propellans **156**⁹⁰⁾ möglich.



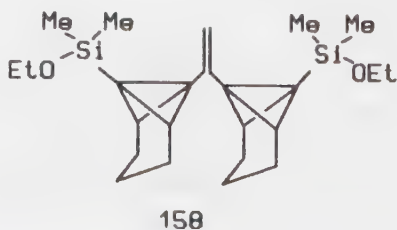
Mit den Bistricycloheptyl-Olefinen **49a** und **53a** standen zwei weitere Systeme zur Verfügung, die leicht in ein Dianion zu überführen waren und damit für eine Überbrückung mit Biselektrophilen geeignet schienen.

5.1.2. Durchführung und Ergebnisse

Die Umsetzung von von **49a** mit zwei Äquivalenten BuLi in Ether ergab nach zwei Tagen das Dianion **49b**. **49b** konnte erfolgreich sowohl mit Dimethyldichlorsilan, als auch mit Titanocendichlorid zu den (4.1.1)Propellanen **157a** und **157b** abgefangen werden. Die analoge Umsetzung mit Phosgen als Biselektrophil verlief dagegen erfolglos.



157a wurde destillativ in einer Ausbeute von 39 % in Form farbloser Kristalle isoliert. Eine Erhöhung der Destillationstemperatur lieferte als zweite Fraktion ein gelbes Öl. Über die spektroskopischen Daten konnte für dieses Nebenprodukt die Struktur des Silylethers **158** ermittelt werden.



Die Ethylat-Quelle für die Bildung von **158** konnte nur eine Ether-spaltung des Lösungsmittels durch BuLi sein.

Der Titan-Komplex **157b** fiel in Form eines roten Feststoffes mit einer Ausbeute von ca. 60 % an. Durch Umkristallisation aus Ether gewann man reines **157b** als rotes Pulver.

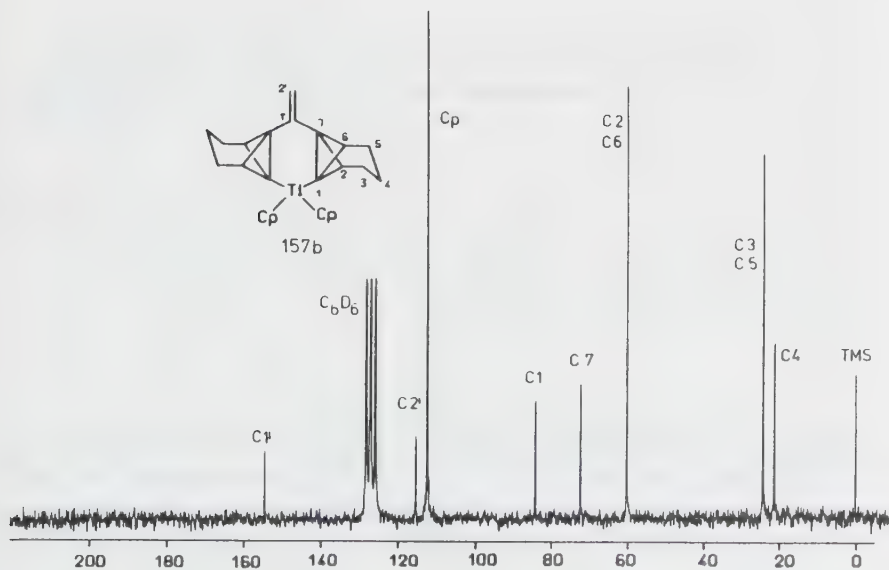
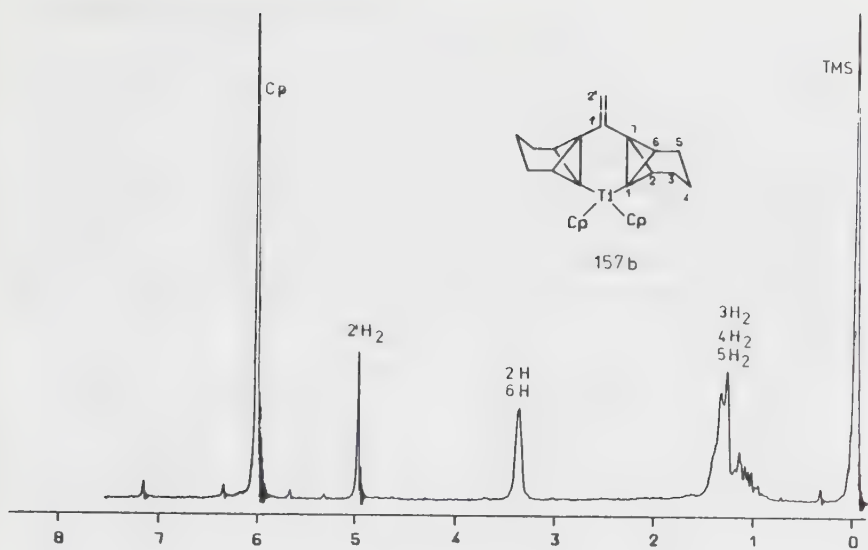
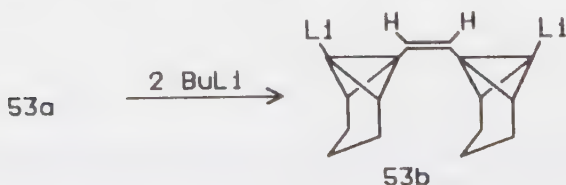


Abb. 5 : $^1\text{H-NMR}$ -(CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum(C_6D_6) von **157b**

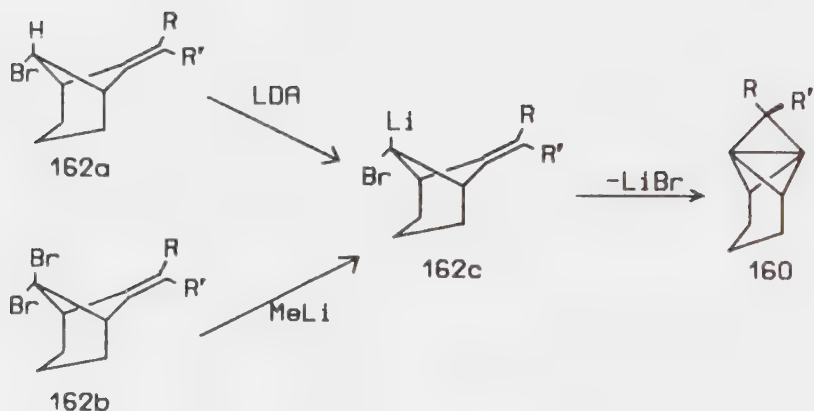
Ungewöhnliche Verschiebungseffekte wies das ^{13}C -NMR-Spektrum von **157b** auf. Während sich die Tieffeld-Shifts von C-1 sowie für C-2 und C-6 noch im Rahmen der zu erwartenden Werte für Titan-Bicyclobutankomplexe bewegten^{10, 90)}, zeigte die C-7 Position mit $\delta = 72.78$ einen auffälligen Tieffeld-Shift von fast 50 ppm gegenüber dieser Position in **49a**. Ebenso deutliche Tieffeld-Shifts erfuhren die C-1' und C-2' Positionen der Methylengruppe. Im Vergleich zu **49a** wird C-1' um 30 ppm, C-2' noch um 8 ppm zu tieferen Feld verschoben. Verglichen mit den ^{13}C -NMR-Daten ähnlicher [4.1.1]Propellane⁹⁰⁾ liegen die Tieffeld-Verschiebungen in **157b** deutlich höher als erwartet.

Ein möglicher Einfluß auf die ^{13}C -Verschiebungen könnte eine Wechselwirkung in Form einer $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Rückbindung des Olefins mit dem Titan-Zentrum sein. Solche Wechselwirkungen sollten durch Bestimmung der Bindungsabstände über eine Röntgenstrukturanalyse nachweisbar sein. Es gelang aber leider nicht, geeignete Kristalle für eine solche Strukturbestimmung zu erhalten. Der Versuch, in **157b** durch Photolyse eine Ringverengung zu einem [3.1.1]Propellan analog der Synthese von **156** zu erzwingen, war erfolglos. Eine Bestrahlung von **157b** in Benzol führte selbst unter Tolan-Zusatz zur Desaktivierung des gebildeten Titanocens⁹¹⁾ immer zu polymerem Material.

So erfolgreich die Synthese von **157a** und **157b** war, so enttäuschend war das Ergebnis der analogen Umsetzungen ausgehend von **53a**. Das für eine Cyclisierung notwendige Dianion **53b** erhielt man wieder durch Deprotonierung mit BuLi.



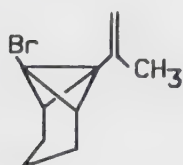
Die Umsetzungen von **53b** mit Dimethyldichlorsilan oder Titanocendichlorid verliefen undefiniert. Eine Isolierung von Cyclisierungsprodukten war nicht möglich. Vermutlich war der Abstand der anionischen Zentren in **53b** für den Einbau weiterer Atome ungeeignet.



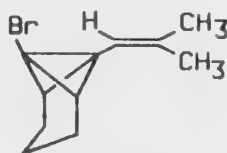
Für die Erzeugung von **162c** kamen zwei Methoden zum Einsatz. Ausgehend von **162a** war **162c** durch Deprotonierung mit sperrigen Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) erhältlich⁹⁶⁾. Geeignet waren auch Dihalogenide wie **162b**, aus denen **162c** über einen Halogen-Metall-Austausch mit MeLi erzeugt wurde⁹⁵⁾. Der große Nachteil beider Methoden lag in der schlechten Zugänglichkeit der Carbenoid-Vorstufen **162a** und **162b**. Beide *exo*-Methylenbornorpinan-Derivate wurden meist in geringen Ausbeuten und verunreinigt mit olefinischem Material erhalten. Mit der Addition von Iod an Alkenyltricycloheptanen hatte man einen Zugang zu *exo*-Methylenbornorpinanen in guten Ausbeuten und frei von Nebenprodukten. Die Anwendung dieser Methode sollte ein effektiver Weg zu Carbenoid-Vorstufen des Typs **162c** und damit zu [1.1.1]Propellanen sein.

5.2.2. Synthese der Vorstufen

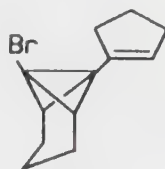
Für die Erzeugung von Carbenoid-Vorstufen wie **162b** über eine Iod-Addition an Alkenyl-Derivate von **1a** mußte zuerst eine Halogenierung am noch unsubstituierten Brückenkopf erfolgen. Dies gelang problemlos durch Reaktion von **12a**, **38a** und **41a** mit BuLi zu den Lithium-Derivaten **12b**, **38b** und **41b**, gefolgt von einer Umsetzung mit TosBr zu den Bromolefinen **12d**, **38d** und **41d**.



12d

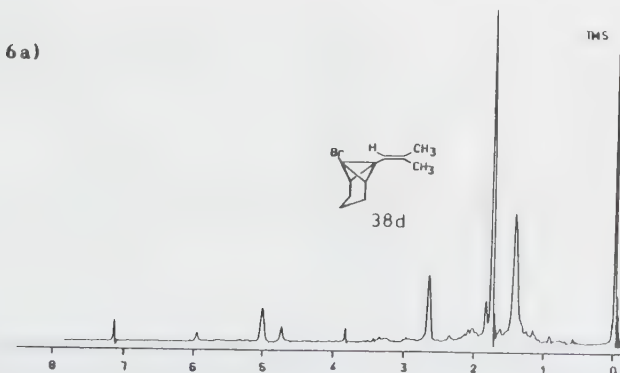


38d



41d

Die Ausbeuten lagen in der Regel über 50 %. Während **12d** und **41d** in CDCl_3 mehrere Tage haltbar waren, lagerte **38d** innerhalb von 24 Stunden quantitativ in eine neue Verbindung um (siehe Abb. 6a-c).



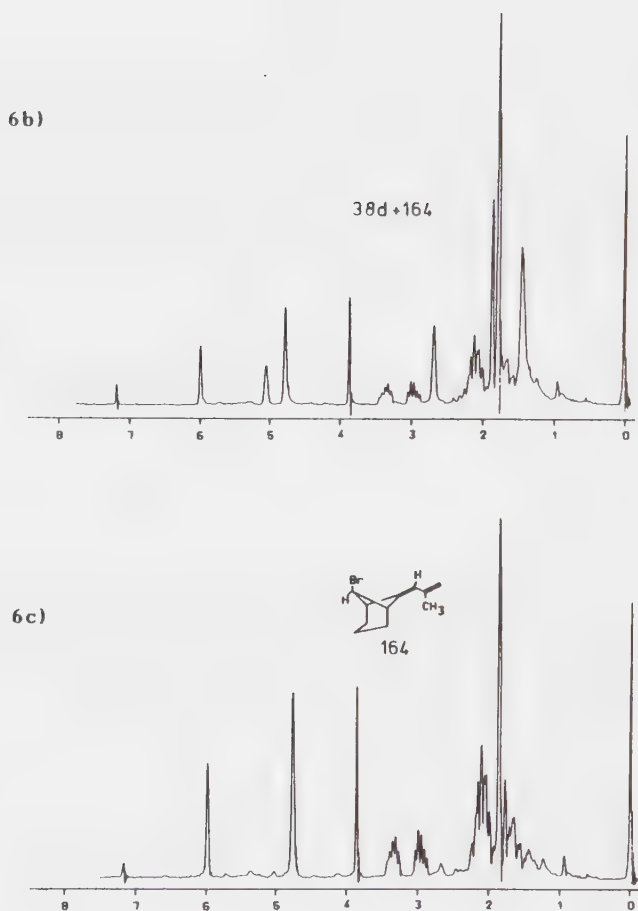
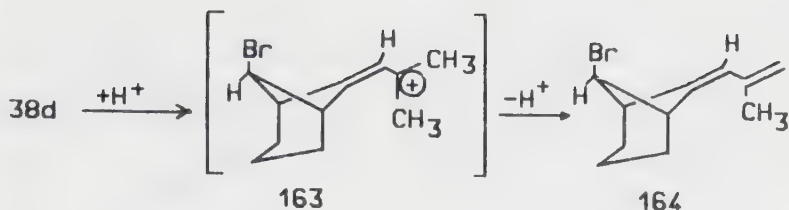


Abb. 6 : ^1H -NMR-Spektren der Umlagerung von **38d** zu **164** in CDCl_3
a) Reaktionsbeginn; b) nach 12 Stunden; c) nach 24 Stunden

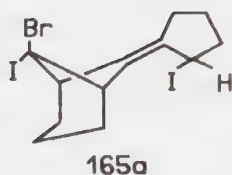
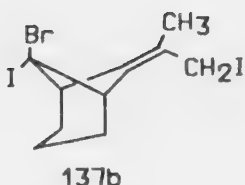
Über das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum identifizierte man die Verbindung als das Methylenorpinan **164**. Die Struktur von **164** läßt für dessen Bildungsmechanismus nur eine Säure-katalysierte Isomerisierung über die Zwischenstufe des Kations **163** zu.



Die Triebkraft dieser Umlagerung, die selbst in neutraleren Lösungsmitteln wie C_6D_6 stattfand, muß wohl im Zusammenhang mit der Stabilität des Kations 163 gesehen werden. Nur bei 38d führt der Angriff eines Protons zu einem tertiären Allyl-Kation, das eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu primären oder sekundären Kationen aufweist, wie sie ausgehend von 12d oder 41d gebildet würden. Schwer verständlich dagegen war, warum diese Umlagerung nicht bereits bei 38a zu beobachten war. Die Einführung eines Akzeptorsubstituenten wie Brom sollte eigentlich die Stabilität von Tricycloheptanen gegenüber Elektrophilen erhöhen^{97, 98}. Günstig war, daß 164 bereits eine Vorstufe für ein [1.1.1]Propellan darstellte. Die Umsetzung von 164 zum Propellan 160b gelang mit LDA⁹⁹).

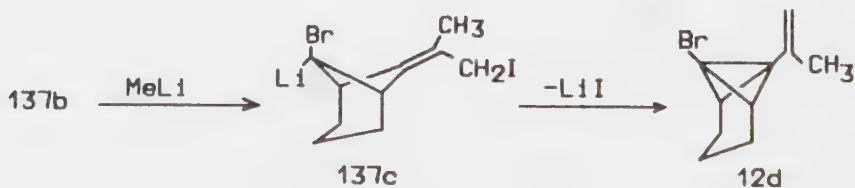


Durch Addition von Iod an 12d und 41d erhielt man problemlos die Carbenoid-Vorstufen 137b und 165a in quantitativen Ausbeuten.



Vorsicht war geboten bei der Isolierung der Iodaddukte. Der Versuch, 137b im Gramm-Maßstab zu isolieren, endete in einer heftigen exothermen Reaktion unter Iod-Abspaltung. Es empfahl sich, auf eine Isolierung von 137b oder 165a zu verzichten und für weitere Umsetzungen die etherischen Reaktionslösungen der Iod-Additionen einzusetzen.

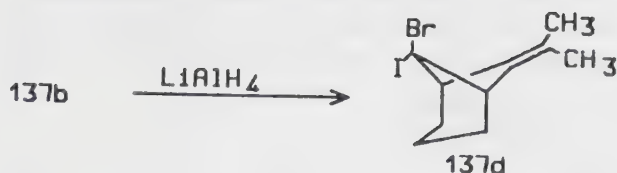
Mit 137b versuchte man nun eine Carbenoid-Cyclisierung zu [1.1.1]-Propellanen. Die Umsetzung mit MeLi erbrachte aber sowohl bei -30°C als auch bei -78°C nach wäßriger Aufarbeitung unter Stickstoff immer das Bromierungsprodukt 12d. Demzufolge war die Eliminierung von Lithiumiodid (LiI) aus dem Carbenoid 137c deutlich bevorzugt gegenüber der Carbenoid-Cyclisierung zum Propellan.



Die gleiche Tendenz zur LiI-Abspaltung beobachtete man bei der Umsetzung von 165a mit MeLi. Man isolierte ausschließlich das Bromolefin 41d.

Der Weg zu [1.1.1]Propellanen stand aber immer noch offen.

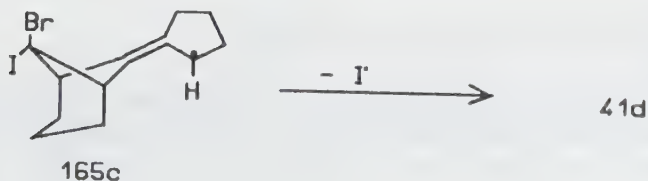
Durch Reduktion mit LiAlH_4 war es möglich, das allylische Iod in 137b zu entfernen.



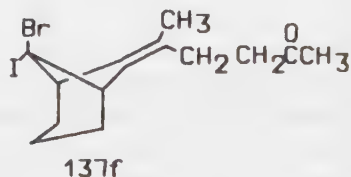
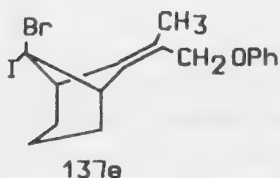
Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ether erhielt man 137d als kristalline Verbindung in einer Ausbeute von 79 %. Dieses Resultat war mit 165a nicht reproduzierbar. Die Reaktion mit LiAlH_4 ergab, ähnlich der Umsetzung mit MeLi , das Bromolefin 41d. In geringen Spuren war das Reduktionsprodukt 165b mitentstanden.



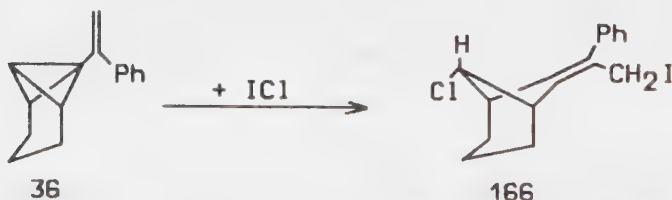
Eine Ausbeutesteigerung von 165b blieb auch bei Variation der Reaktionsbedingungen erfolglos. Bei der Reduktion von organischen Halogeniden mit LiAlH_4 können neben der normalen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution auch Elektronen-Transfer-Prozesse ablaufen⁽¹⁰⁰⁾. Diese ermöglichen bei 165a die Bildung von radikalischen Zwischenstufen wie 165c, aus der eine Umwandlung zu 41d ersichtlich wird.



Neben der Alanat-Reduktion gab es für den Ersatz des allylständigen Iods noch die Möglichkeit der nucleophilen Substitution. Mit Kaliumphenolat oder Aceton-Natrium als Nucleophile konnte man die kristallinen Verbindungen **137e** und **137f** in guten Ausbeuten synthetisieren.



Anzumerken ist noch, daß auch für Verbindungen wie **36**, die nicht mit BuLi zu deprotonieren waren, die Möglichkeit der Umwandlung in eine Carbenoid-Vorstufe bestand. Die Addition von ICl an **36** lieferte quantitativ die Carbenoid-Vorstufe **166**.



Nach Reduktion des allylischen Iods sollte einer Carbenoid-Cyclisierung mit LDA zum [1.1.1]Propellan nichts mehr im Wege stehen.

5.2.3. Cyclisierung zu [1.1.1]Propellanen

Mit **137d - f** standen nun geeignete Vorstufen zur Verfügung, aus denen eine Carbenoid-Cyclisierung zu den Propellanen **160c - e** möglich sein sollte.



	R ¹	R ²
160c	CH ₃	CH ₃
160d	CH ₃	CH ₂ OPh
160e	CH ₃	CH ₂ CH ₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}$ CH ₃

Bereits die erste Umsetzung von 137d in Ether bei -30 °C mit Me-Li war erfolgreich. Durch Destillation isolierte man aus dem Rohprodukt 160c in 57 % Ausbeute als farblose, übelriechende Flüssigkeit. 160c erwies sich als sehr instabil und polymerisierte bei Kontakt mit Luftsauerstoff sofort. Die Identifikation über das ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum bereitete aufgrund der charakteristischen Verschiebungen dieser Verbindungsklasse^{93,96,101)} keine Probleme.

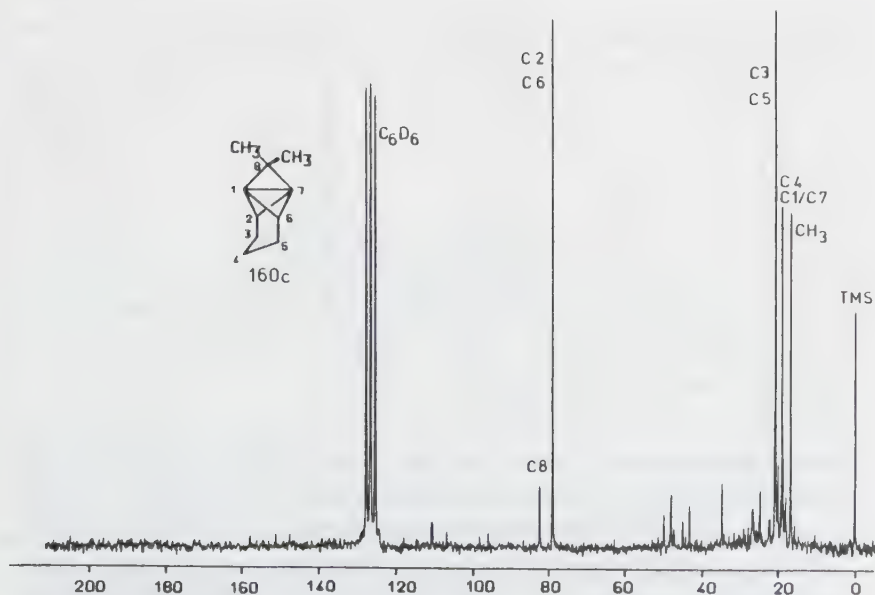


Abb. 7: ¹³C-NMR von 160c in C₆D₆

Schwieriger gestaltete sich die Reaktion von **137e** mit MeLi bei -30°C . Nach wäßriger Aufarbeitung erhielt man ein undefiniertes Produktgemisch mit einem deutlichen Anteil an **12d**. Die Rückreaktion zu **12d**, die bereits bei der Umsetzung von **137b** mit MeLi auftrat, wird hier durch die Abspaltung von Lithiumphenolat ermöglicht. Die Unterbindung der Lithiumphenolat-Abspaltung glückte durch Senkung der Reaktionstemperatur auf -78°C . In einer fast quantitativen Umsetzung bildete sich das Propellan **160d**. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten bereits eine hohe Reinheit des kristallinen Rohproduktes. Der Versuch, **160d** durch Destillation oder durch Umkristallisieren aus dem Rohmaterial zu isolieren, führte immer zu dessen Polymerisation.

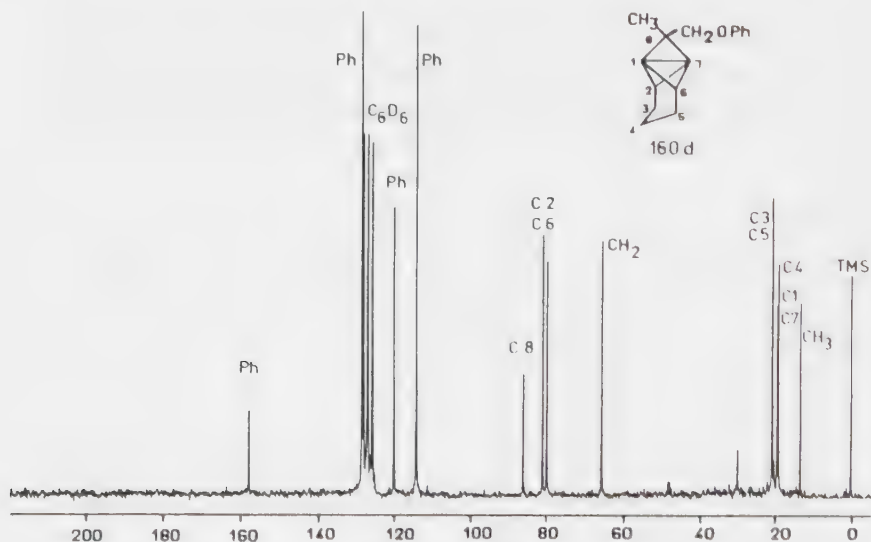
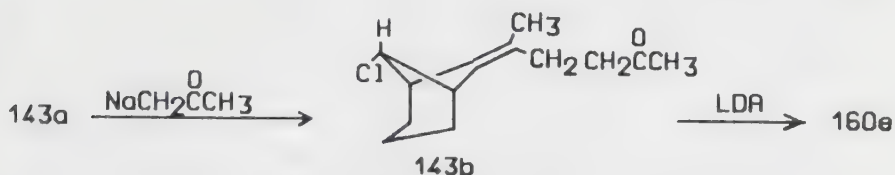


Abb. 8 : ^{13}C -NMR-Spektrum von **160d**

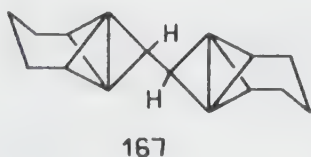
Ungeeignet für eine Umsetzung mit MeLi war das Keton **137f**. Die Reaktion bei -78°C lieferte ein komplexes Produktgemisch. Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigte Signale, die eine Bildung von **160e** nicht ganz ausschlossen. Die Vielzahl an Olefin- und Alkyl-Signalen ließ aber eine genaue Interpretation nicht zu. Die Hauptreaktion dürfte ein Angriff von MeLi

an die Carbonylgruppe in **137f** gewesen sein. Ein erfolgversprechenderer Weg zu **160e** könnte die Umsetzung von **12a** mit ICl zu **143a** sein. Die Substitution mit Aceton-Natrium ergäbe **143b**, das über eine Deprotonierung mit LDA zu **160e** reagieren könnte.

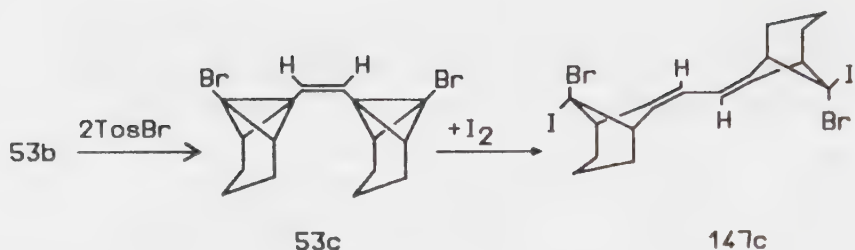


5.2.4. Gekoppelte [1.1.1]Propellane

Die Iod-Addition an **53a** zum gekoppelten *exo*-Methylenbornorpinan **147a** eröffnete die Möglichkeit der Synthese des gekoppelten [1.1.1]-Propellans **167**.



Nach bewährtem Muster erfolgte die Darstellung einer geeigneten Vorstufe für **167**. Die Deprotonierung von **53a** mit BuLi zum Dianion **53b**, gefolgt von einer Umsetzung mit zwei Äquivalenten TosBr, lieferte die Dibromverbindung **53c**. Die Addition von Iod an **53c** ergab quantitativ die schwerlösliche, kristalline Verbindung **147c**.



Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **147c** konnte das Rohprodukt der Umsetzung zu **53c** direkt für die Iod-Addition eingesetzt werden. Mit Ether als Lösungsmittel fiel **147c** bereits während der Iod-Zugabe als weißer Feststoff aus.

Tropfte man bei -78°C zu einer Suspension von **147c** in Ether zwei Äquivalente MeLi, ergab die wäßrige Aufarbeitung unter Stickstoff in fast quantitativer Ausbeute das gekoppelte Propellan **167** in Form eines farblosen Feststoffes. Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum ließen eine bereits hohe Reinheit des Rohproduktes erkennen.

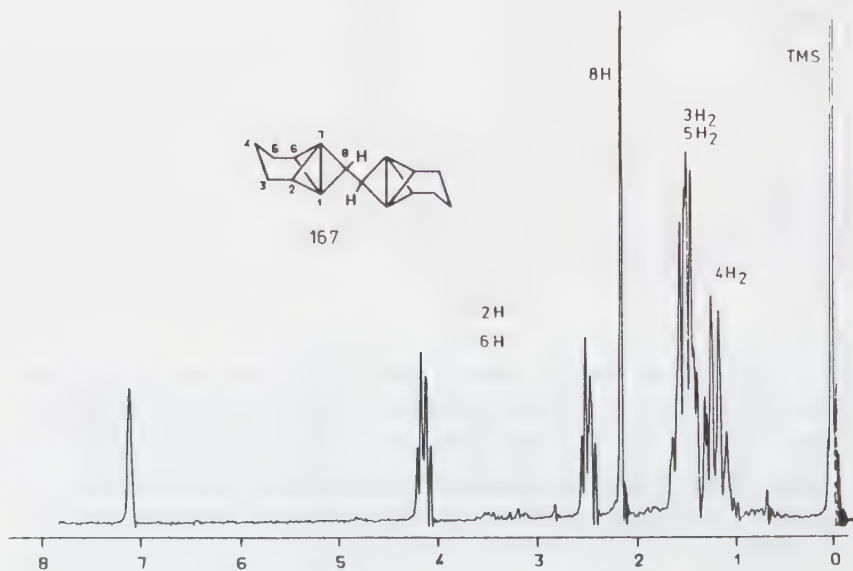


Abb. 9a : ^1H -NMR-Spektrum von **167** in C_6D_6

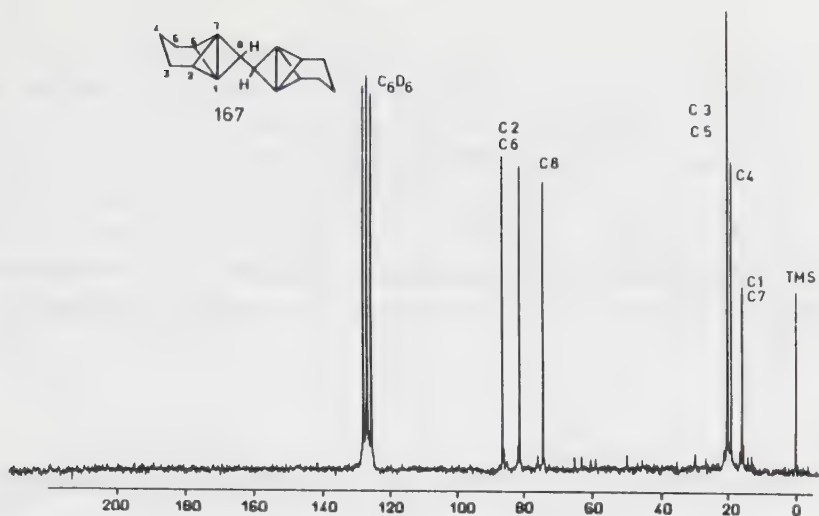
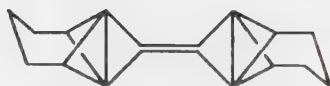


Abb. 9b : ^{13}C -NMR-Spektrum von 167 in C_6D_6

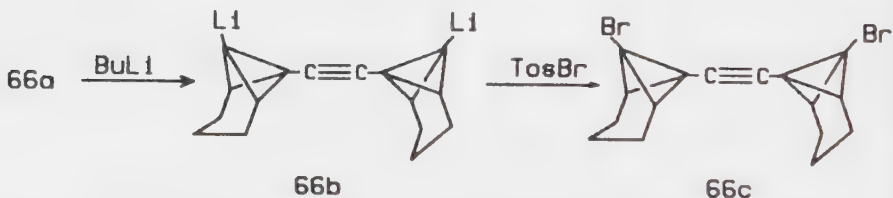
Der Versuch, 167 im Hochvakuum (10^{-6} Torr) zu destillieren, führte zur Polymerisation. Das gleiche Resultat ergab die Umkristallisation aus Ether oder Pentan, selbst bei Verwendung Sauerstoff-freier Lösungsmittel. Analysenreine Kristalle von 167 erhielt man bei einem zweiten Ansatz, in dem die Etherphase nach der wäßrigen Aufarbeitung lediglich eingengt wurde. Bei -30°C fielen aus der Etherlösung leicht gelbliche, würfelförmige Kristalle aus. Die isolierten und getrockneten Kristalle waren erstaunlich stabil gegenüber Luftsauerstoff. Selbst nach 24-stündigem Luftkontakt bei Raumtemperatur zeigten sie keine Veränderung. Beim Erwärmen unter Stickstoff wurde ein Schmelzpunkt von $70 - 73^\circ\text{C}$ ermittelt, dabei trat beim Übergang in die flüssige Phase eine sofortige Polymerisation auf. Die erhaltenen Kristalle waren von ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse (siehe 5.2.5).

Nach erfolgreicher Darstellung von 167 wurde versucht, diese Reaktionssequenz auf das Acetylen 66a zu übertragen. Das Resultat wäre das über eine Doppelbindung gekoppelte [1.1.1]Propellan 168.

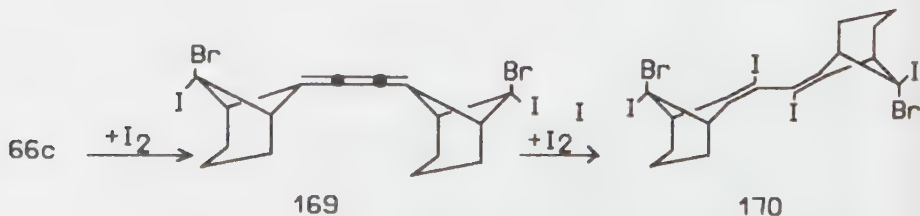


168

Der erste Schritt, d.h. die Bisanionisierung mit BuLi zu **66b** und dessen Bromierung mit TosBr zu **66c**, bereitete keine Schwierigkeiten.



66c konnte in hoher Reinheit durch Umkristallisieren des Rohproduktes der Bromierung in einer Ausbeute von 42 % erhalten werden. Problematischer erwies sich die Addition von Iod. Tropfte man eine Lösung von einem Äquivalent Iod zu einer etherischen Lösung von **66c**, fiel während der Iod-Zugabe ein weißer Niederschlag aus. Aufgrund der Unlöslichkeit dieses Feststoffes war eine spektroskopische Untersuchung nicht möglich. Über eine Elementaranalyse erkannte man, daß **66c** nicht wie gewünscht ein Iod-Molekül unter Bildung von **169** addiert hatte, sondern durch Addition von zwei Iod-Molekülen zu **170** reagierte.



Das im Primärschritt der Addition von Iod an **66c** gebildete Trien **169** addierte sofort ein weiteres Iod-Molekül. Damit war eine Darstellung des für eine erfolgreiche Cyclisierung zu **168** notwendige Triens **169** auf diesem Weg nicht möglich. Der Versuch einer evtl. Cyclisierung, ausgehend von **170** durch Reaktion mit drei Äquivalenten MeLi bei -78°C , lieferte jedoch ein undefiniertes Produktgemisch. Eine Chance für die Bildung von **168** bestände, wenn es möglich wäre, **170** durch Eliminierung von Iod in **169** zu überführen.

5.2.5. Struktur von 167

Für die Bestimmung struktureller Daten in [1.1.1]Propellanen ist die Röntgenstrukturanalyse dieser Systeme die aussagekräftigste Methode. Bisher konnte lediglich das [1.1.1]Propellan **171** von Dunitz und Mitarbeitern^{101,102)} auf diese Weise analysiert werden.



171



172

Abbildung 10 gibt die Struktur von **167** wieder. In den Tabellen 10 und 11 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben (Ausführliche Daten sind als Anhang im experimentellen Teil aufgeführt).

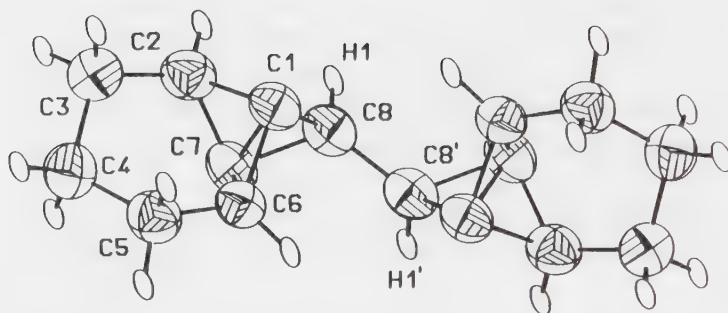


Abb. 10 : Ortep-Plot der Röntgenstruktur von 167

Tabelle 10 : Bindungslängen in Å

Bindung	Länge	Bindung	Länge	Bindung	Länge
C1-C2	1.517(2)	C2-C3	1.505(1)	C5-C6	1.508(2)
C1-C6	1.513(2)	C2-C7	1.524(1)	C6-C7	1.529(1)
C1-C7	1.577(1)	C3-C4	1.522(1)	C7-C8	1.515(1)
C1-C8	1.515(2)	C4-C5	1.512(1)	C8-C8'	1.494(2)

Tabelle 11 : Bindungswinkel (°)

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
C2-C1-C6	95.51(7)	C3-C4-C5	110.79(8)	C6-C7-C8	95.56(6)
C2-C1-C7	58.97(5)	C4-C5-C6	111.46(8)	C1-C8-C7	62.72(5)
C2-C1-C8	95.66(6)	C1-C6-C5	118.58(7)	C1-C8-C8'	123.76(4)
C6-C1-C7	59.24(4)	C1-C6-C7	62.46(5)	C7-C8-C8'	121.53(9)
C6-C1-C8	96.20(6)	C5-C6-C7	119.72(7)	C2-C1-C7-C6	119.26
C7-C1-C8	58.66(4)	C1-C7-C2	58.54(5)	C2-C1-C7-C8	120.09
C1-C2-C3	120.25(8)	C1-C7-C6	58.30(4)	C6-C1-C7-C8	120.66
C1-C2-C7	62.49(6)	C1-C7-C8	58.62(4)	H8-C8-C8'-H8'	93.23
C3-C2-C7	119.58(8)	C2-C7-C6	94.63(6)		
C2-C3-C4	111.21(8)	C2-C7-C8	95.37(6)		

Das wichtigste Strukturelement in **167** dürfte die zentrale [1.1.1]-Propellanbindung C-1 - C-7 sein. Es fällt auf, daß die Bindung mit $1.577(1) \text{ \AA}$ etwas verkürzt ist gegenüber dieser Bindung in **171**, die eine Länge von $1.589 \text{ \AA}$ aufweist. Diese Verkürzung zeigte sich auch im Vergleich zum Grundkörper **172**, in dem für die Länge der Zentralbindung durch IR⁽¹⁰³⁾- und Mikrowellenspektroskopie⁽¹⁰⁴⁾, sowie durch Rechnungen^(105,106) ein Wert von $1.60 \text{ \AA}$ ermittelt wurde. Die Zentralbindungs-länge in **167** ist vergleichbar mit der Länge dieser Bindung in einem [3.1.1]Propellan, die zu $1.574 \text{ \AA}$ bestimmt wurde⁽¹⁰⁷⁾. Die Seitenbindungen in **167** unterscheiden sich mit $1.513 - 1.529 \text{ \AA}$ nicht wesentlich von denen in **171** und **172**. Die sechs Winkel der Dreiringe an den Brückenköpfen C-1 und C-7 betragen zwischen 58.30° und 59.24° . Etwas aufgeweitet sind diese Winkel an den Positionen C-2, C-6 und C-8 mit Werten um 62.5° . Die Diederwinkel der Cyclopropane sind alle im Bereich von 120° . Die beiden C_6 -Untereinheiten sind nicht, wie man aus sterischen Gründen annehmen könnte, um 180° verdreht, sondern weisen einen Verdrillungswinkel(H1-C8-C8'-H8') von 93.23° auf. Trotz dieser sterisch ungünstigeren Anordnung ist der Abstand der Bindung C8-C8' zwischen den C_6 -Untereinheiten mit $1.494 \text{ \AA}$ erstaunlich kurz. In dem sterisch weniger belasteten Vergleichssystem Bicyclopropyl findet man einen Abstand von $1.517 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁸⁾. Eine mögliche Wechselwirkung der beiden Propellan-Einheiten in **167** käme als Ursache für diese Bindungsverkürzung zwar in Frage, für genauere Aussagen darüber reicht aber ein Einzelresultat nicht aus.

C. Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1.1. Physikalische Meßgeräte

a) Kernresonanzspektren :

^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten EM 360 (Varian) und WP 80 CW (Bruker) aufgenommen. Die Aufzeichnung der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät WP 80 FT der Firma Bruker. Alle Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Deuteriobenzol (C_6D_6) und Deuteriochloroform (CDCl_3).

b) IR-Spektren : IR-IFS 45 (Bruker)

c) UV-Spektren : DMR-10 (Zeiss)

d) Massenspektren : MS 902 (AEI)

e) Elementaranalysen :

Die Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

1.2. Bestrahlungsapparatur

Die Photolysen wurden in Bestrahlungsapparaturen der Firma Normag mit einem Quarztauchkühlfinger durchgeführt. Als Lichtquelle diente der Quarzhochdruckbrenner HPK 125 der Firma Phillips.

1.3. Lösungsmittel und Arbeitsweise

Die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach Standardvorschriften⁽¹⁰⁹⁾. Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsemp-

findlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Reinstickstoffatmosphäre und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1.4. Synthese der Ausgangskemikalien

Die Herstellung der Bicyclobutane Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1a**)³, 1-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6a**)⁵, 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**80**)⁸ und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**2a**)³ erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

Für die Synthesen von 1,2-Bis(dipenylphosphino)ethan¹¹⁰, 1,4-Bis-(diphenylphosphino)butan¹¹¹, Dichlor-1,2-bis(dipenylphosphino)-ethannickel(II) (NidppeCl₂)¹¹², Dichlorbis(triphenylphoshino)-nickel(II) ((PPh₃)₂NiCl₂)¹¹³, Dichlorbis(triphenylphosphino)palladium(II) ((PPh₃)₂PdCl₂)¹¹⁴, Dichlor-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan)palladium(II) (PddppbCl₂)¹¹⁵, Dichlorbis(cyclopentadienyl)titan(IV) (Cp₂TiCl₂)¹¹⁶ und Di-μ-chloro-bis(norbornadien)rhodium(I) (**118**)¹¹⁷ gelten die angegebenen Literaturstellen.

n-Butyllithium wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.6 N Lösung in n-Hexan erworben. Trimethylchlorsilan, Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) und andere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Aldrich, der Fluka AG, Janssen und Merck-Schuchardt bezogen.

2. Versuch der Synthese von Nickel-Komplexen mit Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl-Liganden

2.1. Reaktion von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium (**1b**) mit Bis(tripenylphoshin)nickel(II)chlorid ((PPh₃)₂NiCl₂)

Von 5.00 ml (8.00 mmol) einer 1.6 N Lösung aus n-Butyllithium in n-Hexan (BuLi) wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung tropfte man 0.750 g (8.00 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1a**). Das nach einer Reaktionszeit von 2 d bei Raumtemp. erhaltene

Anion **1b** wurde mit 10 ml Ether verdünnt und auf -78°C gekühlt. Nun gab man portionsweise 2.62 g (4.00 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ zu und ließ innerhalb 2 h auf Raumtemp. kommen, wobei ein oranger Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abgefrittet und das Lösungsmittel vom Filtrat im Vak. entfernt. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Niederschlages zeigte aber lediglich breite Signale im Aromatenbereich, worauf der ölige Rückstand des Filtrates im Hochvak. (10^{-6} Torr) destilliert wurde. Man erhielt bei einer Badtemp. von $50 - 80^{\circ}\text{C}$ 190 mg einer farblosen Flüssigkeit, die anhand des ^1H -NMR- und Massenspektrums als das bekannte 1,1-Bi(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**8a**)³⁹⁾ identifiziert wurde. Die Ausbeute an **8a** betrug 25 %.

2.2. Reaktion von 7-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-lithium (**6b**) mit $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$

6b erhielt man analog 2.1. aus 5.00 ml (8.00 mmol) BuLi und 0.870 g (8.00 mmol) 1-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6a**) nach einer Reaktionszeit von 4 d. Nach Verdünnung mit 10 ml Ether erfolgte die portionsweise Zugabe von 2.62 g (4.00 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ bei -78°C . Innerhalb 2 h wurde auf Raumtemp. erwärmt und der ausgefallene Niederschlag abgefrittet. Vom Filtrat entfernte man das Lösungsmittel im Vak. und destillierte den Rückstand im Hochvak. (10^{-6} Torr). Bei einer Badtemp. von $80 - 100^{\circ}\text{C}$ erhielt man 210 mg (25 %) des bekannten 1,1'-Di(7-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan) (**8b**)¹¹⁸⁾.

8b :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.23 (m; 12 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.40 (s; 6 H, CH₃), 2.13 (m; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ Ber. 214.17215 Gef. 214.171 (MS).

3. Nickel-katalysierte Kopplungen

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Von einer 1.6 M Lösung n-Butyllithium (BuLi) in n-Hexan (1 Äquiv.) entfernte man das Hexan im Vak. und löste den öligen Rückstand unter Eiskühlung in Ether (Die Lösungsmittelmenge entsprach dem Volumen des entfernten Hexans). Zu dieser Lösung tropfte man 1 Äquiv. des zu koppelnden Bicylobutans und ließ die Reaktionsmischung für 1 - 3 d bei Raumtemp. rühren.

Das so erhaltene 1-Bicyclobutyllithium wurde bei 0°C mit 1 Äquiv. Magnesiumbromid (MgBr₂) versetzt und ergab nach einer Reaktionszeit von 2 - 3 h die gewünschte Grignard- Verbindung .

Diese Grignard-Lösung tropfte man bei 0 °C in eine Lösung aus einem Aryl-, Alkenyl- oder Alkynylhalogenid (1 Äquiv.) und dem Nickelphosphin-Katalysator (0.01 Äquiv.) in Ether (ca. 30 ml auf 20 mmol Halogenverbindung). Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei Raumtemp. (In einigen Fällen bei 40 °C) wurde zur Entfernung der Magesiumhalogenide Dioxan (3 Äquiv.) zugesetzt (Bei einigen Reaktionen wurde Dioxan bereits vor der Umsetzung mit der Grignard-Verbindung zugesetzt), der weiße Dioxan-Komplex abgenutscht, mit Ether gewaschen und das Filtrat unter Eiskühlung mit 2 N Ammoniak hydrolysiert. Die Etherphase wurde abgetrennt, zur Beseitigung von Nickelspuren mit einer Lösung von Titriplex III (30 g in 1 l dest. Wasser) extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat (MgSO₄) getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel entfernte man den Ether im Vak. und arbeitete den Rückstand destillativ auf.

3.2 Kopplung mit Arylhalogeniden

3.2.1. 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (11a)¹¹⁾

10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) **1a**, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.80 g (16.0 mmol) Chlorbenzol, 4.10 ml (48.0 mmol)

Dioxan und 85 mg (0.16 mmol) Dichloridi(triphenylphosphino)-nickel (II) ($\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Reaktion gebracht. Die Anionisierungszeit für **1a** betrug 2 d, die Reaktionstemp. der Kopplung 40°C . Die Destillation des erhaltenen Rohproduktes im Hochvak. (10^{-3} Torr) lieferte bei einer Badtemp. von $35 - 40^\circ\text{C}$ 500 mg (20 %) **11a** in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die analoge Umsetzung mit Chlorbenzol oder Brombenzol und Dichlor[1,2-di(triphenylphosphino)ethan]-nickel(II) (Ni(dppe)Cl_2) als Katalysator führte zum gleichen Ergebnis.

3.2.2. Versuch der Kopplung mit 9-Bromanthracen

Das aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.50 g (16.0 mmol) **1a** gewonnene Anion **1b** setzte man gemäß 3.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 2.57 g (10.0 mmol) 9-Bromanthracen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85 mg (0.16 mmol) Ni(dppe)Cl_2 um. Der Ansatz wurde für 16 h unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung ergab ein Rohprodukt, das aus unumgesetzten Edukten bestand.

3.2.3. 1,4-Bis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (**16**)

Die Umsetzung von 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) **1a**, 6.00 g (32.0 mmol) MgBr_2 , 3.70 g (16.0 mmol) p-Dibrombenzol, 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan und 170 mg (0.32 mmol) Ni(dppe)Cl_2 ergab gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift bei 40°C ein braunes Öl. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von $110 - 115^\circ\text{C}$ 1.87 g (45 %) **16** in Form weißer Kristalle mit einem Schmp. von $63 - 65^\circ\text{C}$.

16 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂,

$4''\text{-H}_2$, $5''\text{-H}_2$), 1.73 (t; 2 H, $7'\text{-H}$, $7''\text{-H}$), 2.95 (m; 4 H, $2'\text{-H}$, $2''\text{-H}$, $6'\text{-H}$, $6''\text{-H}$), 7.08 (s; 4 H, 2-H , 3-H , 5-H , 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.59 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.99 (t; C-4', C-4''), 21.05 (d; C-7', C-7''), 22.56 (s; C-1', C-1''), 41.47 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 125.15 (d; C-2, C-3, C-5, C-6), 137.09 (s; C-1, C-4).

MS (70 eV): m/e = 262 (M^+ , 2 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ Ber. 262.17215 Gef. 262.171 (MS)

3.2.4. 1,3-Bis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (17)

Die aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) **1a** und 6.00 g (32.0 mmol) MgBr_2 gewonnene Grignard-Verbindung tropfte man in eine etherische Lösung aus 2.35 g (16.0 mmol) m-Dichlorbenzol und 170 mg (0.32 mmol) Nidp peCl_2 . Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei 40 °C wurde nach Zugabe von 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) erbrachte zwei Verbindungen. Bei einer Badtemp. von 65 - 70 °C erhielt man 80 mg (2 %) 1-Chlor-3-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (**18**) als farblose Flüssigkeit. Eine Erhöhung der Badtemp. auf 115 - 120 °C lieferte 2.20 g (55 %) **17** in Form eines hell-gelben Öls.

17 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 (m; 12 H, $3'\text{-H}_2$, $4'\text{-H}_2$, $5'\text{-H}_2$, $3''\text{-H}_2$, $4''\text{-H}_2$, $5''\text{-H}_2$), 1.80 (t; 2 H, $7'\text{-H}$, $7''\text{-H}$), 2.98 (m; 4 H, $2'\text{-H}$, $6'\text{-H}$, $2''\text{-H}$, $6''\text{-H}$), 6.80 - 7.20 (m; 4 H, 2-H , 4-H , 5-H , 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.59 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 21.02 (t; C-4', C-4''), 21.38 (d; C-7', C-7''), 22.63 (s; C-1', C-1''), 41.37 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 121.61 (d; C-4, C-6), 121.94 (d; C-5), 127.97 (d; C-2), 140.63 (s; C-1, C-3).

MS (70 eV): m/e = 262 (M^+ , 7 %), 204 (67), 189 (40), 176 (40), 169 (100), 153 (40), 141 (80), 128 (40), 115 (40), 91 (60).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ Ber. 262.17215 Gef. 262.170 (MS).

18 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.83 (t; 1 H, 7'-H), 2.93 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.98 - 7.18 (m; 4 H, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.45 (t; C-3', C-5'), 21.02 (t; C-4'), 21.38 (d; C-7'), 22.29 (s; C-1'), 41.68 (d; C-2', C-6'), 123.09, 124.52, 125.15, 129.18 (d; Phenyl-C), 133.47 (s; C-1), 142.58 (s; C-3).
MS (70 eV): m/e = 204 (M^+ , 33 %), 189 (16), 169 (40), 154 (66), 146 (30), 128 (30), 91 (100), 79 (60).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}$ Ber. 204.07058 Gef. 204.069 (MS).

3.2.5. 1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (19)

Die aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) **1a** und 6.00 g (32.0 mmol) MgBr₂ erhaltene Grignard-Lösung wurde zu einer Lösung aus 2.35 g (16.0 mmol) o-Dichlorbenzol und 170 mg (0.32 mmol) Ni(dppf)Cl₂ in Ether gegeben und für 16 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung einen orangen Rückstand. Durch Destillation im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) isolierte man bei einer Badtemp. von 65 - 70 °C 0.31 g (9 %) **19** als gelbliche Flüssigkeit.

19 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.48 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.08 (t; 1 H, 7'-H), 2.76 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.95 - 7.35 (m; 4 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.81 (d; C-7'), 20.32 (t; C-3', C-5'), 20.59 (s; C-1'), 20.89 (t; C-4'), 44.46 (d; C-2', C-6'), 126.30, 126.73, 129.27, 129.46 (d; Phenyl-C), 135.57, 137.97 (s; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 204 (M^+ , 55 %), 189 (30), 169 (80), 141 (75), 105 (75), 91 (100), 79 (85).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}^{35}\text{Cl}$ Ber. 204.07058 Gef. 204.071 (MS).

3.2.6. 1-Chlor-3,5-di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (20)

Analog der bisher durchgeführten Synthesen ergab die Reaktion von 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.75 g (40.0 mmol) **1a**, 7.40 g (40.0 mmol) MgBr₂, 1.81 g (10.0 mmol) 1,3,5-Trichlorbenzol, 10.2 ml (120 mmol) Dioxan und 210 mg (0.40 mmol) NidppeCl₂ ein kristallines Rohprodukt. Nicht umgesetzte Edukte wurden im Hochvak. (10⁻³ Torr) abgezogen und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 0.20 g (6 %) **20** in Form weißer Kristalle mit einem Schmp. von 70 - 75 °C.

20 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 1.78 (t; 2 H, 7'-H, 7"-H), 2.98 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2"-H, 6"-H), 6.85 (m; 3 H, 2-H, 4-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.63 (t; C-3', C-5', C-3", C-5"), 21.05 (t; C-4', C-4"), 21.38 (d; C-7', C-7"), 22.68 (s; C-1', C-1"), 41.53 (d; C-2', C-6', C-2", C-6"), 122.58 (d; C-2, C-6), 131.73 (d; C-4), 137.63 (s; C-1), 140.54 (s; C-3, C-5).

3.2.7. 1-Methyl-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)benzol (21)

Ausgehend von 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 7.60 g (60.0 mmol) 2-Chlortoluol, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂ erhielt man gemäß 3.1. bei 40 °C einen gelblichen Reaktionsrückstand. **21** wurde durch Destillation im Hochvak. (10⁻³ Torr) bei einer Badtemp. von 40 - 45 °C als farblose Flüssigkeit (2.20 g, 20 %) erhalten.

21 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.95 (t; 1 H, 7'-H), 2.45 (s; 3 H, CH₃), 2.60 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.90 - 7.18 (m; 4 H, Phenyl-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.45 (d; C-7'), 20.54 (t; C-3', C-5'), 20.69 (q; CH_3), 21.02 (t; C-4'), 21.02 (s; C-1'), 44.83 (d; C-2', C-6'), 125.64, 125.82, 126.79, 129.73 (d; Phenyl-C), 138.12, 138.96 (s; Phenyl-C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$	Ber.	C 91.25	H 8.75
	Gef.	C 89.56	H 8.60
Ber.	184.1252	Gef.	184.127 (MS).

3.2.8. 1,7-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (22)

Das nach einer Reaktionszeit von 2 d aus 9.00 ml (14.4 mmol) BuLi und 2.30 g (13.5 mmol) **11a** erhaltene Lithium-Derivat **11b** wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.65 g (14.4 mmol) MgBr_2 , 1.46 g (13.0 mmol) Chlorbenzol, 3.70 ml (43.2 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Ni(dpp)Cl_2 zur Reaktion gebracht. Die Temperatur bei der Kopplung betrug 40 °C. Die Destillation des erhaltenen Rohproduktes im Hochvak. (10^{-6} Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 90 - 100 °C 0.30 g (9 %) **22** in Form einer farblosen Flüssigkeit.

22 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.20 - 1.73 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 3.45 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.03 (m; 10 H, Phenyl-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.93 (t; C-3, C-5), 21.02 (t; C-4), 36.29 (s; C-1, C-7), 41.44 (d; C-2, C-6), 124.91, 125.18, 128.03 (d; Phenyl-C), 136.99 (s; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 246 (M^+ , 20 %), 228 (15), 214 (30), 195 (15), 155 (50), 142 (40), 129 (60), 118 (50), 115 (60), 105 (50), 91 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}$	Ber.	246.14085	Gef.	246.144 (MS).
------------------------------	------	-----------	------	---------------

3.3. Kopplung mit Heteroarylhalogeniden

3.3.1. 2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (23)

40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64 mmol) MgBr₂, 6.80 g (60.0 mmol) 2-Chlorpyridin, 16.4 ml (64.0 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂ wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift bei 40 °C umgesetzt. Die Destillation des erhaltenen Rohproduktes im Hochvak. (10⁻³Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 50 - 55 °C 6.70 g (65 %) **23** in Form einer hellgelben Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch grün färbte. Die Spektrendaten von **23** sind im Einklang mit den bekannten Literaturdaten¹²⁾.

23 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.92 (t; 1 H, 7'-H), 3.27 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.78 - 7.64 (m; 3 H, 3-H, 4-H, 5-H), 8.33 - 8.50 (m; 1 H; 6-H).

3.3.2. 2-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (26a)

Aus 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (0.64 mmol) MgBr₂, 7.10 g (60.0 mmol) 2-Chlorthiophen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂ erhielt man gemäß 3.1. bei 40 °C einen gelben Reaktionsrückstand. Die destillative Aufarbeitung ergab bei einer Badtemp. von 55 - 60 °C **26** (6.50 g, 61 %) als farblose Flüssigkeit. Die Identifizierung erfolgte anhand der bekannten Spektrendaten¹²⁾.

26a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.78 (t; 1 H, 7'-H), 2.90 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.70 - 7.03 (m; 3 H, 3-H, 4-H, 5-H).

3.3.3. 2-(Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)-thiophen(34)

Nach einer Reaktionszeit von 16 h ergab die Umsetzung von 20 ml (32.0 mmol) BuLi mit 2.56 g (32.0 mmol) Tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]hexan (**2a**) das Lithium-Derivat **2b**. Die weitere Reaktion gemäß 3.1. mit 6.00 g (32.0 mmol) MgBr₂, 3.80 g (32.0 mmol) 2-Chlorthiophen, 170 mg (0.32 mmol) NidppeCl₂ und 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan lieferte bei der Destillation des erhaltenen Rohproduktes im Hochvak. (10⁻³Torr) 1.28 g (25 %) **34** bei einer Badtemp. von 30 °C in Form einer farblosen Flüssigkeit.

34 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 (m; 4 H, 3'-H₂, 4'-H₂), 2.15 (m; 1 H, 6'-H), 2.53 (m; 2 H, 2'-H, 5'-H), 6.70 - 7.03 (m; 3 H, 3-H, 4-H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.87 (d; C-6'), 25.87 (m; C-3', C-4'), 31.38 (s; C-1'), 39.80 (m; C-2', C-5'), 122.16 (d; C-5), 123.85 (d; C-3), 126.76 (d; C-4), 140.66 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 163 (M⁺, 100 %), 161 (67), 147 (40), 135 (16), 129 (26), 128 (53), 115 (17), 97 (28), 77 (12), 45 (14).

C₁₀H₁₀S Ber. 162.05032 Gef. 162.049 (MS).

3.3.4. Kopplung von 1a mit 2,6-Dichlorpyridin

Die aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) **1a** und 6.00 g (32.0 mmol) MgBr₂ gewonnene Grignard-Verbindung wurde mit einer etherischen Lösung aus 2.20 g (15.0 mmol) 2,6-Dichlorpyridin und 170 mg (0.32 mmol) NidppeCl₂ für 16 h Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung ein braunes Rohprodukt. Die Fraktionierung im Hochvak. (10⁻⁶Torr) erbrachte zwei neue Verbindungen. Bei einer Badtemp. von 75 - 80 °C erhielt man als gelbe Flüssigkeit 2-Chlor-6-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (**24**) (1.10 g, 36 %). Die zweite Fraktion bei einer Badtemp. von 95 - 105 °C bestand aus einem gelben Öl, welches anhand der Spek-

trendaten als 2,6-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)pyridin (25) identifiziert wurde (1.20 g, 30 %).

24 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.00 (t; 1 H, 7'-H), 3.28 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.38 - 7.10 (m; 2 H, 3-H, 5-H), 7.23 - 7.53 (m; 1 H, 4-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.57 (t; C-3', C-5'), 20.81 (t; C-4'), 24.08 (s; C-1'), 25.44 (d; C-7'), 43.16 (d; C-2', C-6'), 117.85 (d; C-5), 119.43 (d; C-3), 138.18 (d; C-4), 150.59 (s; C-2), 162.50 (s; C-6). MS (70 eV): m/e = 204 (M⁺, 100 %), 190 (75), 177 (25), 164 (25), 154 (30), 127 (30).

C₁₂H₁₁³⁵ClN Ber. 204.05799 Gef. 204.057 (MS)

25 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.80 (t; 2 H, 7'-H, 7''-H), 3.25 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 6.78 (d, J=7 Hz; 2 H, 3-H, 5-H), 7.30 (d, J=7 Hz; 1 H, 4-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.72 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.96 (t; C-4', C-4''), 18.15 (d; C-7', C-7''), 24.41 (s; C-1', C-1''), 42.49 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 115.25 (d; C-3, C-5), 135.33 (d; C-4), 160.08 (s; C-2, C-6).

C₁₉H₂₁N Ber. 263.16740 Gef. 263.168 (MS).

3.3.5. Kopplung von 1a mit 2,5-Dichlorthiophen

Die analog zu 3.3.4. durchgeführte Reaktion mit 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) 1a, 6.00 g (32.0 mmol) MgBr₂, 4.60 g (30.0 mmol) 2,5-Dichlorthiophen, 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan und 170 mg (0.32 mmol) NidppeCl₂ lieferte einen Reaktionsrückstand, der hauptsächlich aus Edukten bestand. Die Feindestillation im Hochvak. (10⁻⁶Torr) ergab zwei Kopplungsprodukte. Bei einer Badtemp. von 70 - 75 °C das 2-Chlor-5-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (27) (0.20 g, 3 %) und bei 90 - 100 °C das 2,5-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiophen (28) (0.26 g, 3 %).

27 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.80 (t; 1 H, 7'-H), 2.85 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.40 - 7.00 (m; 2 H, 3-H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.35$ (t; C-3', C-5'), 20.48 (t; C-4'), 20.48 (s; C-1'), 21.66 (d; C-7'), 44.43 (d; C-2', C-6'), 121.64 (d; C-4), 125.97 (d; C-3), 128.09 (s; C-2), 144.12 (s; C-5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}^{35}\text{ClS}$ Ber. 210.0270 Gef. 210.03 (MS)

28 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.78 (t; 2 H, 7'-H, 7''-H), 2.88 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 6.55 (s; 2 H, 3-H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.51$ (s; C-1', C-1''), 20.48 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.87 (t; C-4', C-4''), 20.87 (d; C-7', C7''), 44.28 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 122.52 (d; C-3, C-4), 141.21 (s; C-2, C-5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{S}$ Ber. 268.12857 Gef. 268.13 (MS).

3.3.6. 1-(2-Pyridyl)-7-phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (29)

7.50 ml (12.0 mmol) BuLi, 2.00 g (11.7 mmol) **11a**, 2.21 g (12.0 mmol) MgBr₂, 1.30 g (11.5 mmol) 2-Chlorpyridin, 2.90 ml (34.5 mmol) Dioxan und 63.0 mg (0.12 mmol) Ni(dppc)Cl₂ wurden analog 3.1. zur Reaktion gebracht. Den festen Reaktionsrückstand kristallisierte man aus Ether um und erhielt 1.20 g (42 %) **29** in Form weißer Kristalle vom Schmp. 130 - 133 °C.

29 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35 - 1.85$ (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 6.65 - 7.40 (m; 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.03 (s; 5 H, Phenyl-H), 8.27 (m; 1 H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.96$ (t; C-3, C-4, C-5), 37.41 (s; C-7), 39.32 (s; C-1), 42.40 (d; C-2, C-6), 119.25 (d; C-5'), 119.39 (d; C-3'), 125.31 (d; C-3'', C-4'', C-5''), 127.91 (d; C-2'', C-6''), 135.39 (d; C-4'), 136.36 (s; C-1''), 149.08 (d; C-6'), 157.17 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 247 (M⁺, 90 %), 246 (100), 217 (34), 218 (36).

C₁₈H₁₇N Ber. C 87.41 H 6.93 N 5.66

Gef. C 86.71 H 7.05 N 5.60

Ber. 246.12827 Gef. 246.13 (MS).

3.3.7. 1-(2-Thienyl)-7-phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (30)

Aus 7.50 ml (12.0 mmol) BuLi, 2.00 g (11.7 mmol) **11a**, 2.21 g (12.0 mmol) MgBr₂, 1.36 g (11.5 mmol) 2-Chlorthiophen, 2.90 ml (34.5 mmol) Dioxan und 63 mg (0.12 mmol) NidppeCl₂ erhielt man analog 3.1. ein Rohprodukt, aus dem durch Destillation im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) bei einer Badtemp. von 105 - 110 °C **30** (1.40 g, 47 %) in Form eines gelben Öls isoliert wurde.

30 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 - 1.75 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.38 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 6.55 - 6.88 (m; 3 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 7.08 (s; 5 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.78 (t; C-3, C-5), 20.87 (t, C-4), 33.41 (s; C-1), 35.80 (s; C-7), 44.13 (d; C-2, C-6), 121.70, 122.13 (d; Thienyl-C), 125.03 (d; C-3", C-4", C-5"), 127.00 (d; Thienyl-C), 127.94 (d; C-2", C-6"), 136.21 (s; C-1"), 140.72 (s; C-1').

C₁₇H₁₆S Ber. 252.09727 Gef. 252.098 (MS).

3.3.8. Versuch der Synthese von 1,7-Dipyridyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (31)

20.0 ml (32.0 mmol) BuLi und 5.47 g (32.0 mmol) **23** wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Reaktion gebracht. In einer exothermen Reaktion entstand eine rote Reaktionslösung, die für 2 d bei Raumtemp. gerührt wurde. Analog 3.1. erfolgte die weitere Umsetzung mit 5.90 g (32.0 mmol) MgBr₂, 3.40 g (30.0 mmol) 2-Chlorpyridin, 170 mg (0.32 mmol) NidppeCl₂ und 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan. Das ¹H-NMR-Spektrum des er-

haltenen Reaktionsrückstandes zeigte neben unumgesetzten Ausgangsverbindungen mehrere ungeklärte Signalhaufen, die aber mit Sicherheit nicht dem gewünschten **31** zuzuordnen waren. Auf eine destillative Aufarbeitung wurde deshalb verzichtet.

3.3.9. Versuch der Synthese von 1,7-Di(2-thienyl)tricyclo- [4.1.0.0^{2,7}]heptan (**32**)

Aus 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi und 5.60 g (32.0 mmol) **26a** erhielt man nach 2 d bei Raumtemp. eine orange Lösung, die analog 3.1. mit 5.90 g (32.0 mmol) MgBr₂, 3.80 g (32.0 mmol) 2-Chlorthiophen, 170 mg (0.32 mmol) Ni(dppf)Cl₂ und 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan zur Reaktion gebracht wurde. Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes im Hochvak. (10⁻⁶Torr) lieferte jedoch nicht das gewünschte **32**. Man isolierte aber bei einer Badtemp. von 130 - 150 °C geringe Mengen einer neuen Verbindung, die anhand der NMR-Spektren als 2-(2-Thienyl)-5-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)thiopen (**33**) identifiziert wurde (0.50 g, 6 %).

33 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 6 H, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 1.85 (t; 1 H, 7"-H), 2.93 (m; 2 H, 2"-H, 6"-H), 6.55 - 7.30 (m; 5 H, 3-H, 4-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.53 (s; C-1"), 20.42 (t; C-3", C-5"), 20.81 (t; C-4"), 22.29 (d; C-7"), 44.49 (d; C-2", C-6"), 122.67, 122.91, 123.43, 123.67, 127.58 (d; Thienyl-C), 133.18, 137.81, 144.72 (s; Thienyl-C).

MS (70 eV): m/e = 258 (M⁺, 14 %), 208 (28), 192 (10), 176 (12), 161 (10), 111 (100), 97 (21).

C₁₅H₁₄S₂ Ber. 258.0537 Gef. 258.052 (MS).

3.3.10. Versuch der Synthese von 1,6-Di(2-thienyl)tricyclo- [3.1.0.0^{2,6}]hexan

1.20 g (9.17 mmol) **34** wurden mit 5.73 ml (9.17 mmol) BuLi umgesetzt. Nach 16 h erfolgte die weitere Umsetzung gemäß 3.1. mit 1.69 g (9.17 mmol) MgBr₂, 1.09 g (9.17 mmol) 2-Chlorthiophen, 2.35 ml (27.5 mmol) Dioxan und 85 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohmaterial enthielt hauptsächlich unumgesetzte Edukte. Eine Fraktionierung im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von 110 - 130 °C eine gelbe Flüssigkeit. Die angefertigten NMR-Spektren zeigten nicht das gewünschte Kopplungsprodukt, sondern identifizierten die Flüssigkeit als 2-(2-Thienyl)-5-(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hex-1-yl)thiophen (**35**) (0.31 g, 14 %).

35 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 4 H, 3"-H₂, 4"-H₂), 2.18 (m; 1 H, 6"-H), 2.45 (m; 2 H, 2"-H, 5"-H), 6.55 - 7.26 (m; 5 H, 3-H, 4-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.11 (s; C-1"), 16.66 (d; C-6"), 25.84 (m; C-3", C-4"), 40.10 (d; C-2", C-5"), 122.82, 123.58, 123.64, 124.55, 127.61 (d; C-3, C-4, C-3', C-4', C-5'), 134.09, 137.75, 140.72 (s; C-2, C-5, C-2').

MS (70 eV): m/e = 244 (M⁺, 54 %), 229 (15), 178 (16), 166 (36), 162 (38), 161 (30), 160 (15), 147 (20), 128 (24), 121 (17), 11 (100), 97 (18), 45 (16), 39 (29).

3.4. Kopplung mit Alkenylmonohalogeniden

3.4.1. 1-β-Styryltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**13**)

Die Destillation des gemäß 3.1. aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) **1a**, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.83 g (10.0 mmol) β-Bromstyrol, 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂ und 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan gewonnenen Rohproduktes im Hochvak. (10⁻³ Torr), ergab bei einer Badtemp. von 90 - 95 °C **13** in Form

einer gelben Flüssigkeit (1.25 g, 63 %). Die NMR-Spektren von **13** stimmten mit den bekannten Daten¹²⁾ überein.

Wurde bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung auf das Ausschütteln mit Titriplex-Lösung verzichtet, ergab die Destillation des Rohproduktes ein Gemisch unbekannter Olefine.

3.4.2. 1-Phenyl-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**36**)

36 erhielt man durch Destillation des Rohproduktes, welches gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 50.0 ml (80.0 mmol) BuLi, 7.50 g (80.0 mmol) **1a**, 14.7 g (80.0 mmol) MgBr₂, 11.3 g (80.0 mmol) α -Chlorstyrol¹¹⁹⁾, 425 mg (0.80 mmol) NidppeCl₂ und 21.0 ml (240 mmol) Dioxan erhalten wurde. Im Hochvak. (10⁻² Torr) isolierte man 6.10 g (39 %) **36** bei einer Badtemp. von 50 - 55 °C als farblose Flüssigkeit.

36 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.85 (t; 1 H, 7'-H), 2.60 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.05 (m; 2 H, 2-H₂), 7.22 (m; 5 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.42 (d; C-7'), 20.51 (t; C-3', C-5'), 20.90 (t; C-4'), 24.17 (s; C-1'), 41.86 (d; C-2', C-6'), 111.07 (t; C-2), 127.21, 127.34, 127.97 (d; Phenyl-C), 140.84 (s; C-1), 148.26 (s; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 196 (M⁺, 96 %), 181 (42), 167 (51), 155 (32), 141 (26), 118 (100), 105 (27), 103 (59), 91 (43), 77 (49), 65 (15), 51 (26).

C₁₅H₁₆ Ber. 196.1252 Gef. 196.124 (MS).

3.4.3. 1-(Propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**12a**)

12a erhielt man gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift durch Destillation des aus 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 7.70 g (64.0 mmol) 2-Brompropen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂

erhaltenen Rohproduktes im Hochvak. (10^{-2} Torr) bei einer Bad-temp. von 20 - 30 °C in Form einer farblosen Flüssigkeit (11.6 g, 67 %).

Wurde das MgBr_2 vor der Hydrolyse nicht durch Dioxan-Zugabe entfernt, ergab der gleiche Ansatz 10.3 g (60 %) eines farblosen Öls, das anhand der Spektrendaten als 1-(Propen-2-yl)bicyclo-[4.1.0]hept-2-en (14) erkannt wurde.

12a :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.48 (t; 1 H, 7-H), 1.68 (s; 3 H, CH_3), 2.65 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.65, 4.78 (m; 2 H, 1'- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.99 (d; C-7), 19.32 (q; CH_3), 20.78 (t; C-3, C-5), 20.99 (t; C-4), 25.14 (s; C-1), 41.53 (d; C-2, C-6), 108.56 (t; C-1'), 143.57 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 134 (M^+ , 43 %), 119 (71), 105 (28), 91 (100), 79 (43), 77 (40), 41 (45).

UV (n -Hexan): λ_{max} = 225 nm

IR (NaCl): 3084, 2994, 2932, 2857, 1628, 1446, 868, 809, 755 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ Ber. C 89.49 H 9.49

Gef. C 89.56 H 9.80

Ber. 134.10995 Gef. 134.109 (MS).

14 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.70 - 1.85 (m; 7 H, 4- H_2 , 5- H_2 , 6-H, 7- H_2), 1.73 (s; 3 H, 3'- H_3), 4.70 (s; 2 H, 1'- H_2), 5.30 - 5.55 (m; 1 H, 3-H), 5.95 (d; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.08 (t; C-7), 18.75 (t; C-5), 20.63 (t; C-4), 20.87 (q; C-3'), 22.38 (d; C-6), 25.29 (s; C-1), 109.34 (t; C-1'), 122.79, 131.24 (d; C-2, C-3), 148.42 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 134 (M^+ , 53 %), 119 (60), 91 (100), 79 (50), 76 (40).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ Ber. 134.10955 Gef. 134.109 (MS).

3.4.4. 1-(Propen-2-yl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (37a)

Das aus 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi und 5.12 g (64.0 mmol) **2a** nach 16 h erhaltene Anion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 7.74 g (64.0 mmol) 2-Brompropen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) Ni-dppeCl₂ umgesetzt. **37a** isolierte man durch Destillation im Vak. (14 Torr) bei einer Badtemp. von 35 – 40 °C als farblose Flüssigkeit (4.51 g, 58 %).

37a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 1.73 (br.s; 3 H, 3'-H₃), 1.84 (m; 1 H, 6-H), 2.36 (m; 2 H, 2-H, 5-H), 4.69, 4.80 (m; 2 H, 1'-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.72 (d; C-6), 20.72 (q; C-3'), 22.44 (s; C-1), 25.84 (m; C-3, C-4), 36.95 (d; C-2, C-5), 108.62 (t; C-1'), 140.63 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 120 (M⁺, 29 %), 119 (9), 105 (100), 103 (14), 92 (14), 91 (53), 79 (59), 78 (29), 77 (38).

C₉H₁₂ Ber. C 89.94 H 10.06

Gef. C 89.58 H 10.12

Ber. 120.0939 Gef. 120.093 (MS).

3.4.5. 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2-methylpropen (38a)

Ausgehend von 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 5.80 g (64.0 mmol) 1-Chlor-2-methylpropen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) Ni-dppeCl₂ erhielt man gemäß 3.1. ein gelbes Rohprodukt, aus dem **38a** durch Destillation im Hochvak. (10⁻²Torr), bei einer Badtemp. von 25 – 30 °C in Form einer farblosen Flüssigkeit isoliert wurde (6.64 g, 70 %).

38a:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m; 7 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H),

1.73, 1.83 (s; 6 H, CH₃), 2.50 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.25 (m; 1 H, 1-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.90 (d; C-7'), 19.17 (q; CH₃), 19.59 (s; C-1'), 20.81 (t; C-3', C-5'), 21.23 (t; C-4'), 25.47 (q; CH₃), 44.62 (d; C-2', C-6'), 123.18 (d; C-1), 133.27 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 148 (M⁺, 44 %), 133 (55), 105 (100), 79 (77), 69 (66), 55 (55), 41 (88).

C₁₁H₁₆ Ber. C 89.12 H 10.88

Gef. C 88.58 H 10.74

Ber. 148.1252 Gef. 148.124 (MS).

3.4.6. *cis/trans*-1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)propen (39a)

25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.75 g (40.0 mmol) **1a**, 7.40 g (40.0 mmol) MgBr₂, 4.70 g (39.0 mmol) *cis/trans*-1-Brompropen, 10.3 ml (120 mmol) Dioxan und 210 mg (0.40 mmol) NidppeCl₂ wurden wie unter 3.1. beschrieben zur Reaktion gebracht. Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes im Hochvak. (10⁻² Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 30 °C 2.65 g (50 %) **39a** als farblose Flüssigkeit. **39a** lag als Gemisch seiner *cis/trans*-Isomeren vor. Eine eindeutige Zuordnung der NMR-Spektren war somit nicht möglich.

39a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m; 7 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H), 1.68, 1.80 (2d; 3 H, 3-H₃), 2.58 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.43 - 5.70 (m; 2 H, 1-H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.15, 17.90 (q; C-3), 15.90 (d; C-7'), 20.75, 21.14 (t; C-3', C-5'), 20.81 (t; C-4'), 19.23, 22.38 (s; C-1'), 42.65, 44.98 (d; C-2', C-6'), 122.43, 124.43, 128.73, 129.97 (d; C-1, C-2).

MS (70 eV): m/e = 134 (M⁺, 54 %), 119 (64), 105 (45), 91 (100), 79 (45), 41 (45).

C₁₀H₁₄ Ber. 134.10955 Gef. 134.109 (MS).

3.4.7. Versuch der Synthese von 1-*t*-Butyl-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-hept-1-yl)ethen (40)

Analog 3.1. wurden 50.0 ml (80.0 mmol) BuLi, 7.50 g (80.0 mmol) **1a**, 14.7 g (80.0 mmol) MgBr₂, 9.49 g (80.0 mmol) 2-Chlor-3,3-dimethylbut-1-en¹²⁰⁾, 425 mg (0.80 mmol) NidppeCl₂ und 21.0 ml (240 mmol) Dioxan umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte aber lediglich Signale der unumgesetzten Edukte.

Die gleiche Reaktion, diesmal aber nur 1/5 des obigen Ansatzes, wurde nochmals durchgeführt. Die Kopplungstemp. betrug jetzt 40 °C. Man erhielt wieder nur Ausgangsverbindungen.

In einer dritten Umsetzung, ebenfalls 1/5 des ersten Ansatzes, verwendete man 105 mg (0.16 mmol) (PPh₃)NiCl₂ als Katalysator und kochte für 16 h unter Rückfluß. Es konnte wieder kein **40** erhalten werden.

3.4.8. 1-(Cyclopent-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (41a)

40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 6.50 g (64.0 mmol) 1-Chlorcyclopenten¹²¹⁾, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂ ergaben gemäß 3.1. bei 40 °C ein gelbes Rohprodukt. Die Destillation im Hochvak. (10⁻³Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C 2.81 g (30 %) **41a** als hellgelbe Flüssigkeit.

41a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (m; 7 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 7-H), 1.58 - 2.53 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.63 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.40 (t; 1 H, 2'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.33 (d; C-7), 20.69 (s; C-1), 20.93 (t; C-3, C-5), 21.17 (t; C-4), 23.63 (t; C-4'), 32.65 (t; C-3'), 32.99 (t; C-5'), 42.59 (d; C-2, C-6), 122.70 (d; C-2'), 142.48 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 160 (M^+ , 6 %), 124 (12), 102 (6), 91 (12), 79 (25), 67 (100), 41 (25), 39 (25).

$C_{12}H_{16}$ Ber. 160.12520 Gef. 160.123 (MS).

3.4.9. 1,7-Di(propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (42)

Die Umsetzung des aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 2.10 g (16.0 mmol) **12a** nach 2 d erhaltenen Anions mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.88 g (15.6 mmol) 2-Brompropen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂ gemäß 3.1. ergab ein gelbes Rohprodukt, dessen Destillation im Hochvak. (10⁻² Torr), bei einer Badtemp. von 45 - 50 °C, 1.50 g (55 %) **42** als weiße Kristalle vom Schmp. 40 - 43 °C lieferte.

42 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.63 (s; 6 H, CH₃), 2.93 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.73 (br.s; 4 H, 1'-H₂, 1''-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.96 (q; CH₃), 20.89 (t; C-4), 21.11 (t; C-3, C-5), 34.74 (s; C-1, C-7), 41.49 (d; C-2, C-6), 108.86 (t; C-1', C-1''), 141.51 (s; C-2', C-2'').

UV (n-Hexan): λ_{max} = 247 nm.

MS (70 eV): m/e = 174 (M⁺, 88 %), 159 (100), 145 (50), 131 (62), 105 (62), 91 (65).

$C_{13}H_{18}$ Ber. 174.14085 Gef. 174.142 (MS).

3.4.10. 1,7-Di(propen-2-yl)tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (43)

Das aus 9.80 ml (15.7 mmol) BuLi und 1.88 g (15.7 mmol) **37a** nach 16 h erhaltene Anion wurde wie unter 3.1. beschrieben mit 2.89 g (15.7 mmol) MgBr₂, 1.90 g (15.7 mmol) 2-Brompropen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. Durch Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10⁻² Torr) isolierte man bei einer Badtemp. von 50 - 53 °C 1.61 g (64 %) **43** als farblose Kristalle mit einem Schmp. von 44 - 46 °C.

43 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.44 (m; 4 H, 3- H_2 , 4- H_2), 1.69 (m; 6 H, 3'- H_3 , 3''- H_3), 2.59 (br.s; 2 H, 2-H, 5-H), 4.71 (m; 4 H, 1'- H_2 , 1''- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.93 (q; C-3', C-3''), 25.87 (m; C-3, C-4), 32.41 (s; C-1, C-6), 38.83 (d; C-2, C-5), 108.68 (t; C-1', C-1''), 138.94 (s; C-2', C-2'').

MS (70 eV): m/e = 160 (M^+ , 36 %), 145 (100), 131 (29), 130 (43), 129 (29), 117 (43), 105 (43), 91 (57), 77 (20), 39 (24).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ Ber. C 89.94 H 10.06

Gef. C 90.09 H 10.07

Ber. 160.1252 Gef. 160.126 (MS).

In einem weiteren Ansatz wurden 10.0 ml (16.0 mmol) Buli nach entfernen des Hexans im Vak. mit 10 ml Ether verdünnt und 0.58 g (7.27 mmol) **2a** zugetropft. Nach 4-tägiger Anionisierungszeit erfolgte die Umsetzung des erhaltenen Dianions gemäß 3.1. mit 2.68 g (14.5 mmol) MgBr_2 , 1.76 g (14.5 mmol) 2-Brompropen, 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 und 3.37 ml (43.6 mmol) Dioxan. Man erhielt ein Rohprodukt, das hauptsächlich aus Edukten bestand. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkannte man geringe Mengen an **37a** und Spuren von **43**.

3.4.11. 1,7-Di(2-methylpropen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**44**)

40.0 ml (64.0 mmol) Buli und 9.40 g (64.0 mmol) **38a** lieferten nach 2 d ein Anion, welches gemäß der allgemeinen Arbeitsanleitung mit 11.8 g (64.0 mmol) MgBr_2 , 5.80 g (64.0 mmol) 1-Chlor-2-methylpropen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl_2 umgesetzt wurde. Die Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10^{-2} Torr) ergab bei einer Badtemp. von 45 - 50 °C 9.14 g (70 %) **44** in Form einer farblosen Flüssigkeit.

44 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.75 (s; 6 H, CH_3), 1.80 (s; 6 H, CH_3), 2.48 (d; 2 H, 2-H, 6-H), 5.05 (m; 2 H, 1'-H, 1''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.32 (q; CH_3), 21.11 (t; C-3, C-5), 21.32 (t; C-4), 25.56 (q; CH_3), 26.84 (s; C-1, C-7), 48.07 (d; C-2, C-6), 120.83 (d; C-1', C-1''), 134.88 (s; C-2', C-2'').

MS (70 eV): m/e = 202 (M^+ , 2 %), 187 (2), 148 (19), 133 (22), 112 (28), 105 (42), 91 (43), 79 (28), 69 (100), 56 (45), 41 (100).

UV ($\underline{n}$ -Hexan) : λ_{max} = 238 nm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ Ber. C 89.04 H 10.96

 Gef. C 89.02 H 11.16

Ber. 202.17215 Gef. 202.173 (MS).

3.4.12. *cis/trans*-Di(propen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (46)

Ausgehend von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 2.10 g (15.6 mmol) **39a** erhielt man nach 2 d die entsprechende Lithiumverbindung, welche analog 3.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.88 g (15.6 mmol) *cis/trans*-1-Brompropen, 4.20 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 zur Reaktion gebracht wurde. Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes im Hochvak. (10^{-2} Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von 50 - 53 $^{\circ}\text{C}$ 1.50 g (55 %) **46** als farblose Flüssigkeit. Da **46** als Gemisch seiner *cis/trans*-Isomeren vorlag, war eine eindeutige Signalzuordnung in den NMR-Spektren nicht möglich.

46 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.75 (m; 6 H, CH_3), 2.63 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.40 (m; 4 H, 1'-H, 2'-H, 1''-H, 2''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.29, 18.05 (q; C-3', C-3''), 20.69, 21.05 (t; C-3, C-4, C-5), 27.68, 28.17, 30.89, 31.50 (s; C-1, C-7), 44.07, 46.52, 48.92 (d; C-2, C-6), 124.00, 124.31, 126.21, 126.31, 127.30 (d; C-1', C-2', C-1'', C-2'').

UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ Ber. 174.14085 Gef. 174.140 (MS).

3.4.13. 1-(Propen-2-yl)-7-(2-methylpropen-1-yl)tricyclo-
[4.1.0.0^{2,7}]heptan (45)

Die Reaktion von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi mit 2.14 g (16.0 mmol) **12a** ergab nach 2 d das gewünschte Anion. Die weitere Umsetzung erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsanleitung mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.45 g (16.0 mmol) 1-Chlor-2-methylpropen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Nidp Cl_2 . Durch Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10^{-2} Torr) erhielt man bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C 0.48 g (16 %) **45** als farblose Flüssigkeit. Wegen der unerwartet niedrigen Ausbeute wurde der Ansatz wiederholt. Man isolierte **45** wieder in einer geringen Ausbeute von 14%.

45 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.58 (s; 3 H, 3'- H_3), 1.73, 1.83 (s; 6 H, 3''- H_3 , CH_3), 2.70 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.70 (m; 2 H, 1'- H_2), 5.00 (m; 1 H, 1''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.32$ (q; CH_3), 20.11 (q; C-3'), 20.99 (t; C-3, C-4, C-5), 25.62 (q; C-3''), 29.41 (s; C-1), 32.14 (s; C-7), 44.92 (d; C-2, C-6), 108.22 (t; C-1'), 119.67 (d; C-1''), 135.66 (s; C-2''), 142.15 (s; C-2').

MS (70 eV): $m/e = 188$ (M^+ , 28 %), 173 (30), 145 (100), 131 (25), 119 (25), 105 (43), 91 (57).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ Ber. 188.15650 Gef. 188.160 (MS).

3.4.14. 1,7-Di(cyclopenten-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (47)

Das nach einer Metallierungszeit von 2 d aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 2.50 g (16.0 mmol) **41a** erhaltene Anion setzte man analog 3.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.64 g (16.0 mmol) 1-Chlor-

cyclopenten, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Nidp_{pe}Cl₂ um. Die destillative Aufarbeitung des Rohproduktes lieferte bei einer Badtemp. von 105 - 110 °C 0.66 g (18 %) **47** als farblose Kristalle vom Schmp. 68 - 70 °C.

47 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.53 - 2.48 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.83 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.38 (t; 2 H, 2'-H, 2''-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.69 (t; C-4), 21.17 (t; C-3, C-5), 23.84 (t; C-4', C-4''), 30.14 (s; C-1, C-7), 32.74 (t; C-3', C-3''), 32.83 (t; C-5', C-5''), 43.98 (d; C-2, C-6), 123.31 (d; C-2', C-2''), 140.75 (s; C1', C-1'').

MS (70 eV): m/e = 226 (M⁺, 100 %), 197 (73), 183 (77), 169 (65), 155 (38), 141 (35), 129 (42), 117 (42), 105 (35), 91 (88), 79 (58), 67 (50).

C₁₇H₂₂ Ber. 226.17215 Gef. 226.175 (MS).

3.5. Kopplung mit Alkenyldihalogeniden

3.5.1. 1,1-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**49a**)

Gemäß 3.1. wurden 50.0 ml (80.0 mmol) BuLi, 7.50 g (80.0 mmol) **1a**, 14.7 g (80.0 mmol) MgBr₂, 3.88 g (40.0 mmol) 1,1-Dichlorethen 21.0 ml (240 mmol) Dioxan und 425 mg (0.80 mmol) Nidp_{pe}Cl₂ zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) destilliert. Man isolierte bei einer Badtemp. von 55 - 60 °C 3.48 g (41 %) **49a** als farbloses Öl.

49a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.63 (t; 2 H, 7'-H, 7''-H), 2.58 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 4.83 (s; 2 H, 2-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.24 (d; C-7', C-7''), 20.59 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.87 (t; C-4', C-4''), 23.14 (s; C-1', C-1''), 42.34 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 108.10 (t; C-2), 126.02 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+ , 100 %), 197 (30), 169 (32), 155 (30), 141 (30), 129 (38), 128 (30), 117 (28), 115 (30), 105 (19), 91 (64), 77 (34).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 233$ nm

$C_{16}H_{20}$ Ber. C 90.50 H 9.50

Gef. C 90.38 H 10.08

Ber. 212.1565 Gef. 212.159 (MS).

3.5.2. 1,1-Di(tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-1-yl)ethene (50)

Nach 16 h ergab die Reaktion von 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi mit 3.20 g (20.0 mmol) **2a** die gewünschte Lithiumverbindung. Diese wurde analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 7.40 g (40.0 mmol) MgBr₂, 1.94 g (20.0 mmol) 1,1-Dichlorethen, 10.2 ml (120 mmol) Dioxan und 210 mg (0.40 mmol) NidppeCl₂ umgesetzt. **50** erhielt man durch Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei einer Badtemp. von 30 - 35 °C (0.70 g, 20 %).

50 :

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.33$ (m; 8 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂), 1.93 (m; 2 H, 6'-H, 6''-H), 2.20 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 4.83 (s; 2 H, 2-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 12.33$ (d; C-6', C-6''), 20.78 (s; C-1', C-1''), 25.81 (m; C-3', C-4', C-3'', C-4''), 37.38 (d; C-2', C-5', C-2'', C-5''), 109.13 (t; C-2), 139.54 (s; C-1).

MS (70 eV): $m/e = 184$ (M^+ , 25 %), 169 (25), 155 (37), 141 (62), 128 (62), 115 (63), 91 (100), 77 (63), 67 (100).

$C_{14}H_{16}$ Ber. 184.1252 Gef. 184.129 (MS).

3.5.3. Kopplung von **1a** mit *trans*-1,2-Dichlorethen

Die Reaktion von 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 3.12 g (32.0 mmol) *trans*-1,2 Dichlorethen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂, gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift, ergab ein gelbes

Rohprodukt. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) lieferte zwei Hauptprodukte. Bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C erhielt man eine gelbliche Flüssigkeit von *trans*-1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**52**) (0.23 g, 5 %). Eine Erhöhung der Badtemp. auf 55 - 60 °C lieferte ein gelbes Öl, welches als *cis*-1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**53a**) (2.84 g, 42 %) erkannt wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum von **53a** erkannte man einen geringen Anteil eines Nebenproduktes, welches als das bekannte 1,2-Di(cyclohexen-3-yl)ethin (**60**)⁴¹⁾ identifiziert wurde.

52 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.53 (t; 1 H, 7'-H), 2.63 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.80 (d, J = 13 Hz; 1 H, 2-H), 6.13 (d, J = 13 Hz; 1 H, 1-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.87 (d; C-7'), 20.48 (t; C-3', C-5'), 20.81 (t; C-4'), 21.11 (s; C-1'), 43.40 (d; C-2', C-6'), 113.28 (d; C-2), 133.18 (d; C-1).

MS (70 eV): m/e = 154 (M⁺, 25 %), 139 (20), 126 (10), 119 (50), 103 (25), 91 (100), 79 (75), 77 (75), 67 (30), 57 (30).

C₉H₁₁³⁵Cl Ber. 154.05493 Gef. 154.055 (MS).

53a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m; 14 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 7'-H, 7''-H), 2.70 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 5.38 (s; 2 H, 1-H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.20 (d; C-7', C-7''), 20.08 (s; C-1', C-1''), 20.63 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 21.20 (t; C-4', C-4''), 45.74 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 127.46 (d; C-1, C-2).

UV (n-Hexan): λ_{max} = 245 nm.

C₁₆H₂₀ Ber. 212.1565 Gef. 212.159 (MS).

Die gleiche Reaktion wurde nochmals durchgeführt, ausgehend von 80.0 ml (128 mmol) BuLi, 12.0 g (128 mmol) **1a**, 23.6 g (128 mmol) MgBr₂, 6.24 g (64.0 mmol) *trans*-1,2-Dichlorethen, 32.8 ml (384 mmol) Dioxan und 680 mg (1.28 mmol) NidppeCl₂. Im Unterschied zum obigen Ansatz wurde das Dioxan nun gemeinsam

mit dem Katalysator und der Halogenverbindung vorgelegt und die Grignard-Verbindung zu dieser Lösung getropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wieder analog der zuerst beschriebenen Reaktion. Das Ergebnis war 2.68 g (27 %) **52** und 1.67 g (12 %) **53a**.

3.5.4. Reaktion von **1a** mit *cis*-1,2-Dichlorethen

Die analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) **1a**, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 3.12 g (32.0 mmol) *cis*-1,2-Dichlorethen, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) Nidp₂Cl₂ durchgeführte Reaktion ergab ein Rohprodukt, dessen Destillation im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) zwei Fraktionen erbrachte. Bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C erhielt man 0.27 g (5 %) einer gelblichen Flüssigkeit, die anhand der Spektrendaten als eine 2 : 3-Mischung von **52** mit *cis*-1-Chlor-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**51**) erkannt wurde. Die zweite Fraktion bei einer Badtemp. von 55 - 60 °C war ein gelbes Öl, bestehend aus einer 7 : 6 : 1-Mischung (0.99 g, 14 %) des Acetylens **60** mit dem *cis*-Olefin **53a** und *trans*-1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**54a**).

51 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.73 (t; 1 H, 7'-H), 2.75 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.80 (d, J = 8 Hz; 1 H, 2-H), 5.93 (d, J = 8 Hz; 1 H, 1-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.20 (d; C-7'), 20.45 (t; C-3', C-5'), 20.81 (t; C-4'), 21.54 (s; C-1'), 45.92 (d; C-2', C-6'), 116.34 (d; C-2), 129.91 (d; C-1).

54a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (m; 14 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂, 7'-H, 7''-H), 2.60 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 5.75 (s; 2 H, 1-H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.48 (d; C-7', C-7''), 20.75 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.99 (t; C-4', C-4''), 22.99 (s; C-1', C-1''), 42.68 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 126.55 (d; C-1, C-2).

Wurde die Reaktion ohne Verwendung von Dioxan durchgeführt, erhielt man aus der Umsetzung von 120 ml (192 mmol) BuLi, 18.0 g (192 mmol) **1a**, 35.4 g (192 mmol) MgBr_2 , 5.76 g (60 mmol) *cis*-1,2-Dichlorethen und 1.02 g (1.92 mmol) Ni(dpp)Cl_2 ein gelbes Rohprodukt. Die Fraktionierung im Hochvak. (10^{-6} Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von 30 - 40 °C 0.89 g (7 %) **60**. Nach Erhöhung der Badtemp. auf 80 - 100 °C isolierte man 1.80 g eines gelben Öls. Anhand der NMR- und Massenspektren identifizierte man dieses als ein 7 : 1-Gemisch von 6-*endo*-Brom-8,8'-bis(7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan) (**58**) mit 6-*endo*-Hydroxy-8,8'-bis(7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan) (**59**). Durch Umkristallisieren aus Ether konnten ca. 100 mg (1 %) reines **59** als farbloses Pulver gewonnen werden.

58 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.30 (d; 1 H, *exo*-6'-H), 1.50 - 2.33 (m; 13 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂, *endo*-6'-H), 2.63 - 3.25 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.47 (t, J = 7 Hz; 1 H, 6-H), 5.60, 5.93 (2d, J = 11 Hz; 2 H, 8-H, 8'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.99, 17.20 (t; C-3, C-3'), 27.53, 28.26 (t; C-2, C-2'), 32.05, 32.11 (t; C-4, C-4'), 32.83 (t; C-6'), 42.011, 44.04, 48.01, 50.01 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 52.19 (d; C-6), 110.74, 116.70 (d; C-8, C-8'), 136.18, 151.44 (s; C-7, C-7').

MS (70 eV): m/e = 294, 292 (M^+ , 28 %), 213 (85), 145 (85), 131 (85), 117 (57), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Br}$ Ber. 292.08268 Gef. 292.082 (MS)

59 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.43 (d, J = 9 Hz; 1 H, *exo*-6'-H), 1.95 (m; 13 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂; 3'-H₂, 4-H₂, *endo*-6'-H), 2.70 - 3.23 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.03 (t, J = 7 Hz; 1 H, 6-H), 5.63, 5.93 (2d, J = 10 Hz; 8-H, 8'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.69, 17.23 (t; C-3, C-3'), 24.35, 25.05 (t; C-2, C-2'), 32.08, 32.19 (t; C-4, C-4'), 32.86 (t; C-6'), 42.01, 44.01, 46.74, 48.92 (d; C-1, C-5, C-1', C-5'), 64.85 (d; C-6), 111.19, 116.46 (d; C-8, C-8'), 138.57, 149.96 (s; C-7, C-7').

MS (70 eV): m/e = 230 (M^+ , 54 %), 201 (62), 162 (31), 159 (30), 145 (69), 131 (54), 119 (46), 91 (100).

3.5.5. 1-(trans-1-Chlorethen-2-yl)-7-(propen-2-yl)tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (55)

Bei der Umsetzung von 17.0 ml (27.2 mmol) BuLi, 3.64 g (27.0 mmol) **12a**, 2.60 g (27.0 mmol) *trans*-1,2-Dichlorethen, 5.00 g (27.0 mmol) MgBr_2 , 6.93 g (81.0 mmol) Dioxan und 140 mg (0.27 mmol) NidppeCl_2 gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde das Dioxan bereits vor der Zugabe der Grignard-Verbindung zur Reaktionslösung gegeben. Die übliche Aufarbeitung ergab ein Rohprodukt, dessen Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) bei einer Badtemp. von 35 - 40 °C 1.77 g (33 %) **55** als gelbes Öl lieferte.

55 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.46 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.60 (s; 3 H, 3"-H₃), 2.83 (m, 2 H, 2-H, 6-H), 4.75 (s; 2 H, 1"-H₂), 5.80 (d, J = 12 Hz; 1 H, 2'-H), 5.98 (d, J = 12 Hz; 1 H, 1'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.87 (q; C-3"), 20.84 (t; C-4), 20.96 (t; C-3, C-5), 30.53 (s; C-7), 35.19 (s; C-1), 43.55 (d; C-2, C-6), 110.25 (t; C-1"), 114.73 (d; C-2'), 129.88 (d; C-1'), 140.15 (s; C-2").

MS (70 eV): m/e = 194 (M^+ , 43 %), 159 (86), 143 (57), 131 (71), 117 (43), 105 (100), 91 (86), 77 (43), 67 (28), 41 (43).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}^{35}\text{Cl}$ Ber. 194.08623 Gef. 194.077 (MS).

3.5.6. 1-(trans-1-Chlorethen-2-yl)-7-(2-methylpropen-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (56)

Analog der Synthese von **55** wurden 9.50 ml (15.2 mmol) BuLi,

2.20 g (15.0 mmol) **38a**, 2.80 g (15.2 mmol) MgBr_2 , 1.50 g (15.2 mmol) *trans*-1,2-Dichlorethen, 3.90 ml (45.6 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 zur Reaktion gebracht. Die destillative Aufarbeitung im Hochvak. (10^{-6} Torr) ergab 1.10 g (34 %) **56** bei einer Badtemp. von 60 - 65 °C.

56 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.40 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.70 (s; 3 H, CH_3), 1.78 (s; 3 H, CH_3), 2.60 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.95 (m; 1 H, 1"-H), 5.73 (d, J = 12 Hz; 1 H, 2'-H), 5.98 (d, J = 12 Hz; 1 H, 1'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.23 (q; C-3"), 20.87 (t; C-3, C-5), 21.02 (t; C-4), 25.53 (q; CH_3), 28.41 (s; C-7), 30.17 (s; C-1), 46.86 (d; C-2, C-6), 113.95 (d; C-2'), 119.37 (d; C-1"), 131.03 (d; C-1'), 136.48 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 208 (M^+ , 14 %), 173 (14), 165 (7), 157 (10), 143 (12), 131 (100), 115 (15), 105 (15), 91 (43), 77 (29).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}^{35}\text{Cl}$ Ber. 208.10188 Gef. 208.105 (MS).

3.5.7. 1-(*trans*-1-Chlorethen-2-yl)-7-(cyclopenten-1-yl)tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**57**)

Analog zu 3.5.5. wurden 6.00 ml (9.60 mmol) BuLi , 1.54 g (9.60 mmol) **41a**, 1.80 g (9.60 mmol) MgBr_2 , 0.93 g (9.60 mmol) *trans*-1,2-Dichlorethen, 2.46 ml (28.8 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 umgesetzt. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) bei einer Badtemp. von 70 - 75 °C erbrachte 0.60 g (30 %) **57** als gelbe Flüssigkeit.

57 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.63 - 2.48 (m; 6 H, 3"- H_2 , 4"- H_2 , 5"- H_2), 2.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.40 (t; 1 H, 2"-H), 5.73 (d, J = 12 Hz; 1 H, 2'-H), 5.93 (d, J = 12 Hz; 1 H, 1'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.48 (t; C-4), 20.96 (t; C-3, C-5), 23.57 (t; C-4"), 30.02, 31.44 (s; C-1, C-7), 32.89 (t; C-3", C-5"), 44.89 (d; C-2, C-6), 114.13 (d; C-2'), 125.09 (d; C-2"), 130.48 (d; C-1'), 139.39 (s; C-1").

MS (70 eV): m/e = 220 (M^+ , 9 %), 185 (18), 160 (20), 131 (18), 117 (23), 95 (20), 91 (45), 82 (45), 67 (100), 55 (20), 41 (36).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}^{35}\text{Cl}$ Ber. 220.10188 Gef. 220.102 (MS).

3.6. Kopplung mit polyhalogenierten Olefinen

3.6.1. Kopplung von 1a mit Trichlorethen

20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) 1a, 6.00 g (32.0 mmol) MgBr_2 , 1.30 g (10.0 mmol) Trichlorethen, 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan und 170 mg (0.32 mmol) Ni(dpp)Cl_2 wurden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte hauptsächlich Signale von nicht umgesetzten Edukten und geringe Spuren einer neuen Verbindung. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 40 - 50 $^\circ\text{C}$ 0.22 g einer gelben Flüssigkeit, die anhand der Spektrendaten als eine 1 : 1-Mischung des Acetylens 60 und 1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0 2,7])hept-1-yl)ethin (66a) identifiziert wurde. Eine Trennung von 60 und 66a durch Destillation war nicht möglich.

66a :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.38 (m; 12 H, 3'-H $_2$, 4'-H $_2$, 5'-H $_2$, 3"-H $_2$, 4"-H $_2$, 5"-H $_2$), 2.65 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2"-H, 6"-H), Signale von 7'-H und 7"-H waren nicht zuzuordnen.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.99 (t; C-3', C-5', C-3", C-5"), 20.72 (t; C-4', C-4"), 46.37 (d; C-2', C-6', C-2", C-6"), 79.48 (s; C-1, C-2), C-1', C-1", C-7', C-7" konnten nicht eindeutig bestimmt werden.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ Ber. 210.14085 Gef. 210.134 (MS).

3.6.2. Kopplung von 1a mit Tetrachlorethen

Die gemäß 3.1. mit 20.0 ml (32.0 mmol) BuLi, 3.00 g (32.0 mmol) 1a, 6.00 g (32.0 mmol) MgBr₂, 1.30 g (8.00 mmol) Tetrachlorethen 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan und 170 mg (0.32 mmol) NidppeCl₂ durchgeführte Reaktion lieferte nach der Aufarbeitung neben Edukten nur polymeres Material. Weitere Ansätze, in denen das Verhältnis 1a : Tetrachlorethen von 4 : 1 auf 1 : 1 verändert wurde, brachten das gleiche Resultat.

3.6.3. Kopplung von 1a mit Hexachlorbutadien

Die Umsetzung von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 0.680 g (2.60 mmol) Hexachlorbutadien, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂ gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift ergab neben unumgesetzten Ausgangsverbindungen nur polymeres Material.

3.6.4. Kopplung von 1a mit 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien

Gemäß 3.1. setzte man 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 0.700 g (2.70 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl₂ um. Die übliche Aufarbeitung lieferte neben Edukten nur polymeres Material.

3.7. Kopplung mit Alkynylhalogeniden

3.7.1. 1-Phenyl-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethin (69a)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.00 g (64.0 mmol) 1a, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂,

11.59 g (64.0 mmol) 1-Brom-2-phenylacetylen⁴⁵⁾, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) Nidp peCl_2 umgesetzt. Man erhielt einen rotbraunen Reaktionsrückstand, der im Hochvak. (10^{-3} Torr) fraktioniert wurde. Bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C isolierte man 0.89 g (8 %) 1-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (74)⁴⁷⁾. Als zweite Fraktion bei 70 - 75 °C erhielt man 5.59 g (48 %) 69a als farbloses Öl. Eine weitere Erhöhung der Badtemp. über 75 °C ergab als weiteres Nebenprodukt geringe Mengen an 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien (75)⁴⁸⁾.

69a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.13 (t; 1 H, 7'-H), 2.80 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 7.09 - 7.43 (m; 5 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (s; C-1'), 20.02 (t; C-3', C-5'), 20.29 (d; C-7'), 20.57 (t; C-4'), 46.74 (d; C-2', C-6'), 79.57 (s; C-2), 90.23 (s; C-1), 124.06 (s; Phenyl-C), 127.18, 128.06, 131.33 (d; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 194 (M⁺, 97 %), 179 (76), 178 (100), 165 (42), 152 (16), 128 (16), 126 (17), 115 (63), 91 (34), 86 (34), 85 (50), 77 (34).

C₁₅H₁₄ Ber. 194.10955 Gef. 194.106 (MS).

IR (NaCl): ν = 2214 (C=C) cm⁻¹.

3.7.2. 1,7-Di(2-phenylethin-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (70)

Von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi entfernte man das Hexan im Vak. und nahm den Rückstand in 10 ml Ether auf. Diese Lösung tropfte man innerhalb 1 h zu 3.11 g (16.0 mmol) 69a in 5 ml Ether und ließ die Mischung 2 d bei Raumtemp. rühren. Die so erhaltene Lithium-Verbindung wurde gemäß 3.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 2.90 g (16.0 mmol) 1-Brom-2-phenylacetylen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Nidp peCl_2 umgesetzt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstandes erkannte man neben 69a und 75 zwei neue Verbindungen. Die Destillation im Hochvak. (10^{-6}

Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 110 - 120 °C das 1-Brom-7-(2-phenylethyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (76) als farblose Flüssigkeit (0.53 g, 12 %). Eine Steigerung der Badtemp. auf 130 - 140 °C ergab 0.20 g (4 %) 70 in als gelbes Öls.

70 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.13 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.13 - 7.53 (m; 10 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.02 (t; C-3, C-5), 20.26 (t; C-4), 21.23 (s; C-1, C-7), 52.82 (d; C-2, C-6), 82.27 (s; C-1', C-1''), 86.54 (s; C-2', C-2''), 123.55 (s; Phenyl-C), 127.67, 128.12, 131.79 (d; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 294 (M⁺, 19 %).

C₂₃H₁₈ Ber. 294.14085 Gef. 294.141 (MS).

76 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.03 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.15 - 7.55 (m; 5 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.54 (s; C-7), 19.75 (t; C-3, C-5), 19.87 (t; C-4), 31.96 (s; C-1), 53.76 (d; C-2, C-6), 81.51 (s; C-2'), 85.66 (s; C-1'), 123.37 (s; Phenyl-C), 127.73, 128.12, 131.76 (d; Phenyl-C).

MS (70 eV): m/e = 274, 272 (M⁺, 20 %), 202 (8), 195 (15), 194 (100), 193 (26), 178 (87), 166 (23), 165 (43), 152 (15).

C₁₅H₁₃⁷⁹Br Ber. 272.02008 Gef. 272.016 (MS).

3.7.3. 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2-trimethylsilylethin (71a)

Die Umsetzung von 40.0 ml (64.0 mmol) BuLi, 6.03 g (64.0 mmol) 1a, 11.8 g (64.0 mmol) MgBr₂, 11.3 g (64.0 mmol) Bromtrimethylsilylethin⁴⁶⁾, 16.4 ml (192 mmol) Dioxan und 340 mg (0.64 mmol) NidppeCl₂ gemäß 3.1. ergab ein rotbraunes Rohprodukt. Nach dem Entfernen der Edukte im Ölpumpenvak. (10⁻² Torr) bis zu einer Badtemp. von 30 °C erfolgte eine Destillation im Hochvak. (10⁻³ Torr). Bei einer Badtemp. von 45 - 70 °C erhielt man 7.10 g (58 %) 71a als hellgelbes Öl.

71a :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.19 (s; 9 H, SiMe_3), 1.38 (m; 6 H, 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.06 (t; 1 H, 7'-H), 2.74 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.30 (q; SiMe_3), 7.09 (s; C-1'), 19.87 (t; C-3', C-5'), 20.45 (d; C-7'), 20.84 (t; C-4'), 46.77 (d; C-2', C-6'), 83.63 (s; C-1), 106.68 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 190 (M^+ , 40 %), 179 (10), 175 (100), 159 (5), 135 (5), 116 (5), 97 (10), 83 (20), 80 (15), 73 (45), 59 (30).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Si}$ Ber. C 75.75 H 9.54

Gef. C 76.23 H 9.44

Ber. 190.11778 Gef. 190.118 (MS).

3.7.4. 1,7-Di(2-trimethylsilylethin-1-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (72)

Zu 6.10 g (32.0 mmol) **71a** in 10 ml Ether wurde eine Lösung von 32.0 mmol *n*-Butyllithium in 20 ml Ether innerhalb 1 h zugetropft. Das nach 2 d erhaltene Anion setzte man analog 3.1. mit 6.00 g (32.0 mmol) MgBr_2 , 5.66 g (32.0 mmol) Bromtrimethylsilylethin, 8.20 ml (96.0 mmol) Dioxan und 170 mg (0.32 mmol) Ni(dppe)Cl_2 um. Nicht umgesetzte Edukte entfernte man im Hochvak. (10^{-3} Torr) bis zu einer Badtemp. von 50 °C. Eine Erhöhung der Badtemp. auf 60 - 80 °C lieferte 4.26 g (47 %) **72** als farblose Kristalle mit einem Schmp. von 30 - 35 °C.

72 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.18 (s; 18 H, SiMe_3), 1.40 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.95 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.36 (q; SiMe_3), 19.78 (t; C-3, C-5), 20.05 (t; C-4), 21.02 (s; C-1, C-7), 53.13 (d; C-2, C-6), 86.05 (s; C-1', C-1''), 102.59 (s; C-2', C-2'').

MS (70 eV): m/e = 286 (M^+ , 22 %), 271 (6), 262 (15), 214 (6), 199 (15), 190 (30), 179 (13), 175 (38), 163 (10), 145 (13), 131 (13), 97 (13), 83 (13), 73 (100), 59 (30).

$C_{17}H_{26}Si_2$	Ber.	C	72.35	H	9.16
	Gef.	C	71.90	H	8.89
Ber.	286.15731	Gef.	286.152 (MS).		

3.7.5. 1,2-Di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethin (66a)

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 25.0 ml (40.0 mmol) BuLi, 3.76 g (40.0 mmol) **1a**, 7.38 g (40.0 mmol) MgBr₂, 7.50 g (38.1 mmol) 1-Brom-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethin (**73**), 10.3 ml (120 mmol) Dioxan und 213 mg (0.40 mmol) NidppeCl₂ zur Reaktion gebracht. Man erhielt nach der üblichen Aufarbeitung ein braunschwarzes Rohprodukt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, neben dem gewünschten **66a**, auch Signale des bromierten Tricycloheptans **74**. Der Reaktionsrückstand wurde im Hochvak. (10⁻⁶Torr) destilliert. **74** sowie unumgesetzte Edukte entfernte man bei einer Badtemp. bis zu 30 °C. Eine Erhöhung der Badtemp. auf 50 - 80 °C führte zu 3.50 g (42 %) **66a** als gelbes Öl.

66a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 1.95 (t; 2 H, 7'-H, 7"-H), 2.65 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2"-H, 6"-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (s; C-1', C-1"), 16.76 (d; C-7', C-7"), 19.99 (t; C-3', C-5', C-3", C-5"), 20.54 (t; C-4', C-4"), 46.31 (d; C-2', C-6', C-2", C-6"), 79.39 (s; C-1, C-2).

MS (70 eV): m/e = 210 (M⁺, 100 %), 167 (43), 153 (28), 141 (43), 129 (57), 115 (71).

$C_{18}H_{18}$	Ber.	210.14085	Gef.	210.144 (MS).
----------------	------	-----------	------	---------------

3.8. Spezielle Kopplungen

3.8.1. Synthese von 1,1-Di(7-propen-2-yltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (78)

3.8.1.1. Ausgehend von 12a

Die Umsetzung von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi mit 2.14 g (16.0 mmol) 12a ergab nach 2 d ein Anion, welches gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 0.780 g (8.00 mmol) 1,1-Dichlorethen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Ni(dppeCl₂) zur Reaktion gebracht wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte nur unumgesetzte Ausgangssubstanzen. Eine Wiederholung des Ansatzes führte zum gleichen Resultat.

3.8.1.2. Ausgehend von 49a

Das aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.69 g (8.00 mmol) 49a nach 2 d erhaltene Anion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.94 g (16.0 mmol) 2-Brompropen, 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) Ni(dppeCl₂) umgesetzt. Man erhielt ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum neben Signalen von 49a auch Peaks zeigte, die eindeutig der gewünschten Verbindung 78 zuzuordnen waren. Nach dem gescheiterten Versuch, 78 durch Kristallisation aus dem Rohprodukt zu isolieren, wurde eine Destillation im Hochvak. (10⁻³Torr) durchgeführt. Man erhielt bei einer Badtemp. von 80 - 100 °C 0.40 g eines gelben Öls. Die NMR-Spektren zeigten zwar das Vorhandensein von 78, jedoch war dieses mit einem erheblichen Anteil an nicht identifizierbaren Olefinen verunreinigt.

78 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 1.58 (m; 6 H, CH₃), 2.85 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 4.58 (s; 2 H, 2-H₂), 4.71 (m; 4 H, 1'''-H₂, 1''''-H₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.93 (s; C-1', C-1''), 20.87 (t; C-3', C-4', C-5', C-3'', C-4'', C-5''), 20.96 (q; CH_3), 22.54 (s; C-7', C-7''), 42.80 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 104.74 (t; C-2), 109.62 (t; C-1''', C-1'''), 141.42 (s; C-2''', C-2'''), 141.66 (s; C-1).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}$ Ber. 292.21911 Gef. 292.21 (MS).

3.8.2. Versuch der Synthese von 2,10-Di(exo-methylen)heptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (79)

Die aus 5.00 ml (8.00 mmol) BuLi und 0.85 g (4.00 mmol) **49a** nach 2 d erhaltene Lithiumverbindung wurde mit 1.48 g (8.00 mmol) MgBr_2 versetzt. Das so erhaltene Grignard-Reagens tropfte man zu einer Lösung von 0.390 g (4.00 mmol) 1,1-Dichlorethen, 2.10 ml (24.0 mmol) Dioxan und 85.0 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 in 100 ml Ether. Nach 24 h bei Raumtemp. zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des durch die übliche Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktes nur Edukte.

3.8.3. Versuch der Kopplung von **1a** mit 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (80)

Die Umsetzung der Lithiumverbindung **1b**, aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.50 g (16.0 mmol) **1a** mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.80 g (14.0 mmol) **80**, 4.1 ml (48.0 mmol) Dioxan und 85 mg (0.16 mmol) NidppeCl_2 gemäß 3.1. ergab lediglich unveränderte Edukte.

4. Palladium-katalysierte Kopplungen

4.1. Allgemeine Arbeitsweise

Die Kopplungen mit Palladium (Pd) - Katalysatoren erfolgten analog zu den Ni-katalysierten Reaktionen. Als Katalysatoren kamen Dichlorbis(triphenylphosphino)palladium (II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)

sowie Dichlor[1,4-bis(diphenylphosphino)butan]palladium(II) (PddppbCl_2) in jeweils 0.01 Moläquivalenten zum Einsatz. Nach Zugabe der Grignard-Lösung zu der etherischen Lösung von Halogenid und Katalysator wurde immer für 16 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wieder analog zu 3.1..

4.2. Kopplung von 1a mit Chlorbenzol

Das aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.50 g (16.0 mmol) 1a erhaltene Anion wurde gemäß 4.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.13 g (10.0 mmol) Chlorbenzol und 112 mg (0.16 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ umgesetzt und nach Zugabe von 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan entsprechend aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man ein Rohprodukt, dessen ^1H -NMR-Spektrum nur Signale der Edukte zeigte.

4.3. Kopplung von 1a mit 1,2-Dibrombenzol

Gemäß 4.1 setzte man 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 und 112 mg (0.16 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ um. Die übliche Aufarbeitung erfolgte nach Zugabe von 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan und lieferte ein Rohprodukt, das neben viel Edukten ein neues Produkt enthält. Eine Fraktionierung im Hochvak. (10^{-6} Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von 60 - 70 °C 0.50 g (20 %) an 1-Brom-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-benzol (81) als gelbliche Flüssigkeit.

Ein zweiter analoger Ansatz, diesmal mit 97.0 mg (0.16 mmol) PddppbCl_2 als Katalysator, ergab bei der Destillation 0.65 g (26 %) 81.

81 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.50 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.05 (t; 1 H, 7'-H), 2.73 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 6.50, 7.45 (m; 4 H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.48 (d; C-7'), 20.20 (t; C-3', C-5'), 20.87 (t; C-4'), 22.99 (s; C-1'), 45.16 (d; C-2', C-6'), 126.21 (s; C-1), 126.94, 127.12, 128.91, 132.61 (d; C-3, C-4, C-5, C-6), 139.81 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 250, 248 (M^+ , 55 %), 220, 222 (33), 169 (67), 154 (100), 141 (55), 128 (50), 115 (44), 91 (33), 79 (67).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}$ Ber. 248.02008 Gef. 248.022 (MS).

4.4. Kopplung von 1a mit Trichlorethylen

Die Reaktion von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 2.10 g (16.0 mmol) Trichlorethylen, 112 mg (0.16 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan erfolgte gemäß 4.1. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte nur Ausgangsverbindungen an.

Ein Ansatz mit 97.0 mg (0.16 mmol) PddppbCl_2 ergab das gleiche Resultat.

4.5. Kopplung von 1a mit *trans*-1,2-Dichlorethen

Nicht umgesetzte Ausgangssubstanzen erhielt man bei der analog zu 4.1. durchgeführten Umsetzung von 10.0 ml (16.00 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.50 g (16.0 mmol) *trans*-1,2-Dichlorethen, 112 mg (0.16 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan.

4.6. Kopplung von 1a mit 1,1-Dichlorethen

10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 1.50 g (16.0 mmol) 1a, 2.95 g (16.0 mmol) MgBr_2 , 1.55 g (16.0 mmol) 1,1-Dichlorethen, 97.0 mg (0.16 mmol) PddppbCl_2 und 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan ergaben nach der gemäß 4.1. durchgeführten Umsetzung lediglich die Ausgangsverbindungen.

5. Reaktionen der neuen Bicyclobutan-Derivate

5.1. Methylierung von 53a

Im Vak. entfernte man das Lösungsmittel von 2.50 ml (4.00 mmol) BuLi und nahm den Rückstand in 10 ml Ether auf. Zu dieser Lösung gab man 0.85 g (4.00 mmol) 53a und ließ die Mischung für 2 d bei Raumtemp. rühren. Zu dem erhaltenen Anion tropfte man 0.25 ml (4.01 mmol) Methyljodid in 5 ml Ether. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde mit 10 ml 2 N Natronlauge hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet, vom Trocknungsmittel abfiltriert und der Ether im Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) ergab bei einer Badtemp. von 65 - 70 °C 0.60 g einer gelblichen Flüssigkeit. Das ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum zeigte ein ca. 1 : 1 : 1-Gemisch von 53a mit *cis*-1-(7-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethen (63) und *cis*-1,2-Di(7-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethen (64). Eine Trennung der drei Verbindungen war nicht möglich.

63 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (m; 16 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂, 7"-H, CH₃), 2.35 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 2.68 (m; 2 H, 2"-H, 6"-H), 5.10 (d, J = 10 Hz; 1 H, 1-H), 5.45 (d, J = 10 Hz; 1 H, 2-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.57 (q; CH₃), 18.17 (d; C-7"), 20.08 (s; C-1"), 20.63 (t; C-3", C-5"), 20.81 (t; C-3', C-5'), 21.02 (s; C-7'), 21.23 (t; C-4', C-4"), 24.53 (s; C-1'), 45.72 (d; C-2", C-6"), 47.52 (d; C-2', C-6'), 125.09 (d; C-1), 128.82 (d; C-2).

C₁₇H₂₂ Ber. 226.1721 Gef. 226.171 (MS).

64 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m; 18 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂, CH₃), 2.37 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2"-H, 6"-H), 5.20 (s; 2 H, 1-H, 2-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.57 (q; CH₃), 20.81 (t; C-3', C-5', C-3", C-5"), 21.02 (s; C-7', C-7"), 21.26 (t; C-4', C-4"), 24.56 (s; C-1', C-1"), 47.52 (d; C-2', C-6', C-2", C-6"), 126.46 (d; C-1, C-2).

C₁₈H₂₄ Ber. 240.18781 Gef. 240.187 (MS).

5.2. Methylierung von 54a

5.2.1. Durch Kopplung von 6a mit 52

Von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi entfernte man das Hexan im Vak., nahm den Rückstand in 10 ml Ether auf und tropfte zu dieser Lösung 1.73 g (16.0 mmol) 6a. Nach 4 d bei Raumtemp. setzte man das erhaltene Anion gemäß 3.1. mit 2.95 g (16.0 mmol) MgBr₂, 1.40 g (9.09 mmol) 52 und 85.0 mg (0.16 mmol) Ni(dppe)Cl₂ um. Nach Zugabe von 4.10 ml (48.0 mmol) Dioxan wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) destilliert. Bei einer Badtemp. von 60 - 75 °C isolierte man 0.50 g (23 %) an *trans*-1-(7-Methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (65) als hellgelbe Flüssigkeit.

65 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s; 3 H, CH₃), 1.33 (m; 13 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂, 7"-H), 2.25 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 2.60 (m; 2 H, 2"-H, 6"-H), 5.45 (d, J = 14.5 Hz; 1 H, 1-H), 5.70 (d, J = 14.5 Hz; 1 H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.60 (q; CH₃), 16.96 (d; C-7"), 20.75 (t; C-3', C-4', C-5'), 20.99 (t; C-3", C-4", C-5"), 23.66 (s; C-1"), 23.99 (s; C-1'), 24.14 (s; C-7'), 42.89 (d; C-2", C-6"), 44.95 (d; C-2', C-6"), 124.37 (d; C-1), 127.46 (d; C-2).

C₁₇H₂₂ Ber. 226.17215 Gef. 226.171 (MS).

5.2.2. Durch Methylierung von 54a

Analog zu 5.1. erhielt man aus 2.50 ml (4.00 mmol) BuLi, 0.850 g (4.00 mmol) 54a und 0.25 ml (4.01 mmol) Methyljodid, nach der Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10⁻⁶ Torr) bei einer Badtemp. von 65 - 70 °C, 0.54 g einer gelblichen Flüssigkeit, bestehend aus einer ca. 1 : 1 : 1-Mischung von 54a mit 65 und 1,2-Di-(7-methyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen.

5.3. Synthese von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yloethin (68a)

5.3.1. Ausgehend von 52

12.6 ml (20.2 mmol) BuLi in n-Hexan wurden bei 0 °C zu einer Lösung aus 1.56 g (10.1 mmol) **52** in 50 ml Ether getropft. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennen der Etherphase, Trocknen über MgSO₄ und Abfiltrieren vom Trockenmittel wurde der Ether zuerst bei Normaldruck abdestilliert und der noch verbleibende Ether bei 0 °C im Vak. entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvak. (10⁻³Torr) destilliert und man erhielt bei einer Badtemp. von 20 - 25 °C 0.83 g (70 %) **68a** als farblose Flüssigkeit, die sich selbst unter Stickstoff bei -20 °C, innerhalb 24 h braunschwarz färbte.

68a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.05 (t; 1 H, 7'-H), 2.10 (s; 1 H, 2-H), 2.72 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.12 (s; C-1'), 19.66 (d; C-7'), 19.81 (t; C-3', C-5'), 20.84 (t; C-4'), 46.34 (d; C-2', C-6'), 67.33 (d; C-2), 84.36 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 118 (M⁺, 70 %), 117 (80), 115 (60), 92 (90), 77 (50), 63 (30), 51 (30), 39 (45), 27 (20).

C₉H₁₀ Ber. 118.07825 Gef. 118.077 (MS).

IR (NaCl) : ν = 2105 (C≡C) cm⁻¹.

5.3.2. Ausgehend von 71a

Zu einer Lösung aus 0.500 g (2.60 mmol) **71a** in 13 ml Methanol wurden bei 30 °C 4 ml 2 N Natronlauge getropft und die Reaktionslösung noch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine rote Lösung, die man nach Verdünnen mit 50 ml Wasser dreimal mit je 50 ml Ether ausschüttelte. Die vereinigten Etherphasen wurden dreimal mit je 50 ml Wasser extrahiert, über MgSO₄ getrocknet

und der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Nach Entfernen des restlichen Ethers im Vak. bei 0 °C ergab die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10⁻³Torr) bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C 0.28 g (90 %) **68a**.

C_9H_{10}	Ber.	C	91.47	H	8.53
	Gef.	C	90.42	H	8.45

5.4. Synthese von 1,7-Diethinyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (77)

Analog zu 5.3.2. wurden 1.00 g (3.49 mmol) **72** in 30 ml Methanol mit 16 ml 2 N Natronlauge entsilyliert. Die Destillation des nach der analogen Aufarbeitung erhaltenen Rückstandes im Hochvak. (10⁻³Torr) ergab bei einer Badtemp. von 30 - 40 °C 0.29 g (59 %) an **77** als leicht gelbliche Flüssigkeit. **77** färbte sich wie **68a** unter Stickstoff selbst bei -30 °C innerhalb 16 h braunschwarz.

77 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.24 (s; 2 H, 2'-H, 2''-H), 2.93 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.96 (s; C-1, C-7), 19.51 (t; C-3, C-5), 20.02 (t; C-4), 52.16 (d; C-2, C-6), 69.60 (d; C-2', C-2''), 80.57 (s; C-1', C-1'').

MS (70 eV): m/e = 142 (M⁺, 71 %), 141 (100), 127 (35), 115 (48), 102 (7), 91 (7), 89 (7), 77 (13), 63 (15), 51 (13), 39 (13), 27 (6):

$C_{11}H_{10}$	Ber.	142.07825	Gef.	142.075 (MS).
----------------	------	-----------	------	---------------

5.5. Synthese von 1-Brom-2-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-ethin (73)

5.5.1. Ausgehend von **68a**

Zu 42.0 ml einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid (30.0 mmol)

in Ether tropfte man bei 0 °C eine Lösung von 3.80 g (30.0 mmol) **68a** in 10 ml Ether und rührte 16 h bei Raumtemp. Bei 0 °C gab man portionsweise 6.80 g (29.0 mmol) Tosylbromid (TosBr) hinzu und rührte weitere 3 h bei Raumtemp. Zur Abtrennung der Magnesiumhalogenide wurden 7.40 ml (86.6 mmol) Dioxan zugetropft und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 20 ml 2 N Ammoniak hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 entfernte man den Ether im Vak. und destillierte den erhaltenen Rückstand im Hochvak. (10^{-3} Torr). Man erhält bei einer Badtemp. von 25 - 35 °C 1.90 g (30 %) **73** in als gelbes Öl. **73** verfärbte sich selbst unter Stickstoff bei -20 °C innerhalb weniger Stunden dunkelbraun.

73 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.48 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.08 (t, 1 H, 7'-H), 2.73 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.42 (s; C-1'), 19.87 (d; C-7'), 19.87 (t, C-3', C-5'), 20.45 (t; C-4'), 36.71 (s; C-1), 46.40 (d; C-2', C-6'), 80.18 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 198, 196 (M^+ , 60 %), 183, 181 (20), 115 (100), 102 (80), 91 (80).

$\text{C}_9\text{H}_6^{79}\text{Br}$ Ber. 195.98878 Gef. 195.989 (MS).

5.5.2. Ausgehend von **71a**⁵¹⁾

Zu 15.0 g (78.9 mmol) **71a** in 120 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man bei 0 °C 50.5 ml (86.8 mmol) einer 1.72 N Lösung von Methyl-lithium in Ether (MeLi). Nach 30 min bei Raumtemp. fügte man bei 0 °C 20.4 g (86.8 mmol) TosBr hinzu und rührte 3 h bei 20 °C. Nach der Hydrolyse mit 50 ml 2 N Natronlauge wurde die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, die vereinigten organischen Phasen fünfmal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO_4 entfernte

man den Ether im Vak. und destillierte den Rückstand analog 5.5.1. im Hochvak. (10^{-3} Torr). Man erhielt 9.45 g (61 %) 73.

5.6. Thermolyse-Reaktionen

5.6.1. Thermolyseapparatur

Eine Glasspirale aus Duranglas wurde mittels eines Röhrenofens (Länge = 35 cm, Durchmesser = 3.8 cm) auf Temperaturen zwischen 350 und 450 °C erwärmt. Die zu thermolysierenden Verbindungen wurden im Hochvak. durch die Spirale destilliert, die entstehenden Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen und anschließend spektroskopisch untersucht.

5.6.2 Thermolyse von 12a

0.800 g (5.57 mmol) 12a wurden im Hochvak. (10^{-2} Torr) bei 400 °C thermolysiert. Man erhielt 0.600 g eines gelben Öls, das hauptsächlich aus 6-(Propen-2-yl)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (88) bestand. Führt man die Thermolyse bei 320 °C durch, isolierte man quantitativ nicht umgelagertes 12a.

88 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.05 - 1.73 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 1.80 (s; 3 H, CH₃), 2.90 - 3.13 (m; 1 H, 5-H), 3.20 - 3.38 (m; 1 H, 1-H), 4.83 (m; 2 H, 1'-H₂), 5.73 (s; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.90 (q; CH₃), 23.35 (t; C-3), 25.87 (t; C-4), 26.17 (t; C-2), 43.07 (d; C-5), 45.71 (d; C-1), 111.71 (t; C-1'), 128.79 (d; C-7), 137.69 (s; C-6), 148.51 (s; C-2').

5.6.3. Thermolyse von 42

Die Thermolyse von 0.800 g (4.60 mmol) **42** im Hochvak. (10^{-2} Torr) bei 400°C erbrachte 0.660 g (83 %) 3,6-Dimethyltricyclo[6.3.0.0^{4,7}]-undecan-2,6-dien (**90**) als gelbes Öl. Im den NMR-Spektren erkannte man geringfügige Verunreinigungen an nicht identifizierbaren Olefinen sowie das isomere 6,7-Di(propen-2-yl)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**89**).

90 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25 - 1.88$ (m; 6 H, 9- H_2 , 10- H_2 , 11- H_2), 1.55 (s; 4 H, 4- H_2 , 5- H_2), 2.10 (s; 6 H, CH_3), 3.35 (m; 2 H, 1-H, 8 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.48$ (q; CH_3), 25.56 (t; C-10), 30.26 (t; C-9, C-11), 30.83 (t; C-4, C-5), 45.22 (d; C-1, C-8), 117.40 (s; C-3, C-6), 136.54 (s; C-2, C-7).

MS (70 eV): $m/e = 174$ (M^+ , 88 %), 159 (100), 145 (33), 131 (50), 117 (33), 105 (33), 91 (50), 77 (33), 41 (35).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ · Ber. 174.14085 Gef. 174.140 (MS).

5.6.4. Thermolyse von 44

Durch Thermolyse von 1.00 g (4.95 mmol) **44** im Hochvak. (10^{-2} Torr) bei 400°C erhielt man 0.780 g (78 %) 6,7-Di(2-methyl-propen-1-yl)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**91**).

91 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40 - 1.73$ (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 1.75 (s; 6 H, CH_3), 1.83 (s; 6 H, CH_3), 3.38 (d, $J = 7$ Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 5.80 (m; 2 H, 1'-H, 1''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.54$ (q; CH_3), 23.23 (t; C-3), 26.87 (q; CH_3), 27.87 (t; C-2, C-4), 47.16 (d; C-1, C-5), 117.19 (d; C-1', C-1''), 134.03 (s; C-6, C-7), 138.39 (s; C-2', C-2'').

MS (70 eV): $m/e = 202$ (M^+ , 13 %), 187 (18), 159 (28), 148 (51), 133 (48), 119 (33), 105 (100), 91 (95), 79 (48), 69 (71), 55 (49), 41 (100).

$C_{15}H_{22}$ Ber. 202.17215 Gef. 202.173 (MS).

5.6.5. Thermolyse von 47

Aus 0.660 g (2.92 mmol) **47** erhielt man durch Thermolyse im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei $400^\circ C$ 0.350 g (53 %) 6,7-Di(cyclopenten-1-yl)-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**92**) als gelbe Flüssigkeit.

92 :

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.98 - 2.10$ (m; 10 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2 , 4'- H_2 , 4''- H_2), 2.10 - 2.63 (m; 8 H, 3'- H_2 , 5'- H_2 , 3''- H_2 , 5''- H_2), 3.08 (d, $J = 6$ Hz; 2 H, 1-H, 5-H), 5.70 (m; 2 H, 2'-H, 2''-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 23.44$ (t; C-3), 23.96 (t; C-2, C-4), 25.81 (t; C-4', C-4''), 32.53, 34.08 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 43.92 (d; C-1, C-5), 129.73 (d; C-2', C-2''), 134.45 (s; C-6, C-7), 138.48 (s; C-1', C-1'').

MS (70 eV): $m/e = 226$ (M^+ , 60 %), 197 (40), 183 (40), 171 (40), 161 (40), 145 (30), 131 (40), 117 (40), 105 (96), 91 (100), 79 (80), 67 (90).

$C_{17}H_{22}$ Ber. 226.17215 Gef. 226.173 (MS).

5.6.6. Thermolyse von 55

Die Destillation von 0.500 g (2.57 mmol) **55** im Hochvak. (10^{-3} Torr) durch das $400^\circ C$ heiße Glasrohr lieferte 0.280 g (56 %) 3-Methyl-tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undecan-2,4,6-trien (**95**) als hellgelbe Flüssigkeit.

95:

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.15 - 2.00$ (m; 6 H, 9- H_2 , 10- H_2 , 11- H_2), 2.15 (s; 3 H, CH_3), 3.75 (m; 2 H, 1-H, 8-H), 6.65 - 7.10 (m; 3 H, 4-H, 5-H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.23 (q; CH_3), 24.32 (t; C-10), 28.08, 29.17, (t; C-9, C-11), 47.04, 47.37 (d; C-1, C-8), 118.79, 127.58, 127.97 (d; C-4, C-5, C-6), 131.85 (s; C-3), 144.99, 146.63 (s; C-2, C-7).
MS (70 eV): m/e = 158 (M^+ , 45 %), 143 (100), 128 (54), 115 (27), 91 (13), 77 (9), 63 (4).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ Ber. 158.10955 Gef. 158.104 (MS).

5.6.7. Thermolyse von 49a

Man erhielt eine ca. 1 : 1-Mischung der beiden syn- und anti- Isomeren des 1,1-Di(bicyclo[3.2.0]hept-6-en-6-yl)ethens (96a, 96a) (0.500 g, 71 %), wenn man 0.700 g (3.30 mmol) 49a im Hochvak. (10^{-6} Torr) bei 400 $^{\circ}\text{C}$ thermolysierte.

96a/96a :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.08 - 1.80 (m; 12 H, 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 2''- H_2 , 3''- H_2 , 4''- H_2), 2.90 - 3.13 (m; 2 H, 1'-H, 1''-H), 3.18 - 3.40 (m; 2 H, 5'-H, 5''-H), 5.30 (s; 2 H, 2- H_2), 5.83 (s; 2 H, 7'-H, 7''-H).
 ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 23.35 (t; C-3', C-3''), 25.84, 25.93 (t; C-4', C-4''), 26.14 (t; C-2', C-2''), 44.07 (d; C-5', C-5''), 46.61, 46.71 (d; C-1', C-1''), 112.34, 112.46 (t; C-2), 130.99, 131.15 (d; C-7', C-7''), 134.69, 134.78 (C-6', C-6''), 145.14 (s; C-1).

5.6.8. Thermolyse von 53a, 54a, 56 und 57

Die Thermolyse von 53a, 54a, 56 und 57 im Hochvak. (10^{-6} Torr) bei 400 $^{\circ}\text{C}$ führte jeweils zu einem nicht aufklärbaren Gemisch an olefinischen Produkten. Eine Herabsetzung der Thermolysetemp. auf 350 $^{\circ}\text{C}$ ergab das gleiche Resultat.

5.6.9. Thermolyse von 71a

0.600 g (3.16 mmol) 71a ergaben bei 365 - 370 °C im Hochvak. (10^{-3} Torr) 0.490 g (76 %) einer gelblichen Flüssigkeit, die hauptsächlich aus 1-(Bicyclo[3.1.0]hept-6-en-6-yl)-2-trimethylsilylethin (97) bestand.

Wurden 0.500 g (2.63 mmol) 71a unter gleichen Bedingungen bei 390 °C thermolysiert, erhielt man 0.410 g (82 %) an 1-(Cyclohepta-1,3-dien-2-yl)-2-trimethylsilylethin (99) als hellgelbe Flüssigkeit. In den NMR-Spektren von 99 erkannte man geringe Spuren an 97.

97 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.18 (s; 9 H, SiMe_3), 1.05 - 1.90 (m; 6 H, 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2), 3.03, 3.23 (2m; 2 H, 1'-H, 5'-H), 6.00 (s; 1 H, 7'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.22 (q; SiMe_3), 23.08 (t; C-3'), 25.50, 26.62 (t; C-2', C-4'), 45.58, 50.86 (d; C-1', C-5'), 95.77 (s; C-1), 99.44 (s; C-2), 129.46 (s; C-6'), 142.39 (d; C-7').

MS (70 eV): m/e = 190 (M^+ , 57 %), 179 (71), 175 (100), 147 (29), 73 (64), 59 (36).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Si}$ Ber. 190.11778 Gef. 190.118 (MS).

99 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.20 (s; 9 H, SiMe_3), 1.83 (m; 2 H, 6'- H_2), 2.38 (m; 4 H, 5'- H_2 , 7'- H_2), 5.75 (m; 1 H, 3'-H), 6.08 (m; 2 H, 1'-H, 4'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (q; SiMe_3), 25.36 (t; C-6'), 32.48, 35.93 (t; C-5', C-7'), 92.94 (s; C-1), 109.26 (s; C-2), 124.37, 132.40, 136.55, (d; C-1', C-3', C-4'), 126.22 (s; C-2').

MS (70 eV): m/e = 190 (M^+ , 42 %), 179 (100), 175 (58), 163 (16), 139 (10), 97 (16), 73 (43).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Si}$ Ber. 190.11778 Gef. 190.119 (MS).

5.6.10. Thermolyse von 72

Im Hochvak. (10^{-6} Torr) wurden 0.500 g (1.75 mmol) **72** bei 370°C thermolysiert. Es wurden 0.450 g (90 %) einer gelblichen Flüssigkeit erhalten, die ausschließlich aus 6,7-Di(2-trimethylsilylethin-1-yl)bicyclo[3.1.0]hept-6-en (**98**) bestand.

Führte man die gleiche Thermolyse bei $395 - 400^{\circ}\text{C}$ durch, erhielt man neben geringen Mengen an **98** ein nicht aufklärbares Gemisch an Olefinen.

98 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.13$ (s; 18 H, SiMe_3), 1.00 - 1.80 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 3.05 (d, $J = 7$ Hz; 2 H, 1-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.61$ (q; SiMe_3), 22.99 (t; C-3), 25.81 (t; C-2, C-4), 48.67 (d; C-1, C-5), 98.50 (s; C-1', C-1''), 100.89 (s; C-2', C-2''), 133.09 (s; C-6, C-7).

MS (70 eV): $m/e = 286$ (M^+ , 100 %), 271 (20), 203 (15), 197 (15), 128 (20), 73 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ Ber. 286.15731 Gef. 286.157 (MS).

5.6.11. Thermolyse von 77

0.350 g (2.50 mmol) **77** wurden im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei 380°C thermolysiert. Man erhielt nur schwarzbraunes Polymer im Thermolyserohr.

5.6.12. Thermolyse von 43

0.590 g (3.70 mmol) **43** wurden im Hochvak. (10^{-2} Torr) bei 410°C thermolysiert. Das Ergebnis waren 0.480 g (83 %) einer farblosen Flüssigkeit, bestehend aus 2,3-Di(propen-2-yl)cyclohexa-1,3-dien (**104**).

104 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.79 (m; 6 H, CH_3), 2.05 (m; 4 H, 5- H_2 , 6- H_2), 4.75, 4.89 (m; 4 H, 1'- H_2 , 1''- H_2), 5.93 (m; 2 H, 1-H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.99 (q; CH_3), 22.72 (t; C-5, C-6), 112.07 (t; C-1', C-1''), 124.79 (d; C-1, C-4), 143.42, 145.33 (s; C-2, C-3, C-2', C-2'').

MS (70 eV): m/e = 160 (M^+ , 71 %), 159 (8), 146 (13), 145 (100), 144 (8), 143 (8), 131 (25), 130 (29), 105 (29).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ Ber. 160.12520 Gef. 160.125 (MS).

5.7. Photolyse-Reaktionen

5.7.1. Photolyse von 42

1.00 g (5.75 mmol) **42** wurden in 150 ml Ether gelöst und für 20 h bei Raumtemp. mit einer 150-W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. (10^{-2} Torr) destilliert. Bei einer Badtemp. von 60 - 65 °C erhielt man 0.940 g (94 %) einer farblosen Flüssigkeit, welche anhand der Spektrendaten als 1,6-Di(propen-2-yl)bicyclo-[3.2.0]hept-6-en (**107**) identifiziert wurde.

107 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25 - 1.73 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 1.77 (s; 3 H, 3'- H_3), 1.83 (s; 3 H, 3''- H_3), 3.08 (d, J = 6 Hz; 1 H, 5-H), 4.70 (br.s; 2 H, 1'- H_2), 4.85 (br.s; 2 H, 1''- H_2), 5.85 (s; 1 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.02 (q; C-3'), 19.99 (q; C-3''), 24.68 (t; C-3), 26.35 (t; C-4), 30.47 (t; C-2), 50.76 (d; C-5), 58.76 (s; C-1), 109.46 (t; C-1'), 112.37 (t; C-1''), 130.24 (d; C-7), 137.42 (s; C-6), 146.75 (s; C-2'), 148.45 (s; C-2'').

MS (70 eV): m/e = 174 (M^+ , 65 %), 159 (58), 131 (79), 105 (50), 91 (100), 77 (44).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ Ber. 174.14085 Gef. 174.142 (MS).

5.7.2. Photolyse von 22

0.300 g (1.12 mmol) **22** wurden analog 5.7.1. in 100 ml Ether für 3 h bei Raumtemp. bestrahlt. Nach Entfernen des Ethers im Vak. erhielt man 0.250 g (83 %) an 1,6-Diphenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**108**) als gelbes Öl.

108 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.08 - 1.95 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.38 (m; 1 H, 5-H), 6.38 (s; 1 H, 7-H), 7.05 - 7.38 (m; 10 H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.84 (t; C-3), 26.44 (t; C-4), 33.98 (t; C-2), 54.16 (d; C-5), 57.40 (s; C-1), 125.03, 125.64, 126.31, 127.67, 128.06, 128.33 (d; Phenyl-C), 129.09 (d; C-7), 133.48 (s; C-6), 144.75, 146.05 (s; Phenyl-C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ Ber. 246.14085 Gef. 246.144 (MS).

5.7.3. Photolyse von 29

0.300 g (1.21 mmol) **29** bestrahlte man analog 5.7.1. in 100 ml Ether für 3 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. isolierte man 0.280 g (93 %) 1-Phenyl-6-(2-pyridyl)bicyclo[3.2.0]hept-6-en (**109**) als gelbes Öl.

109 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95 - 2.05 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.53 (m; 1 H, 5-H), 6.70 (s; 1 H, 7-H), 6.93 - 7.66 (m; 8 H, 3'-H, 4'-H, 5'-H, Phenyl-H), 8.50 (m; 1 H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.78 (t; C-3), 26.47 (t; C-4), 34.05 (t; C-2), 54.22 (d; C-5), 57.73 (s; C-1), 120.04, 122.16, 125.73, 126.31, 128.09, 134.30, 136.03, 146.69 (d; Phenyl-C, Pyridyl-C, C-7), 144.87, 145.51, 151.96 (s; C-6, C-1'', C-2').

5.7.4. Photolyse von 30

Die Bestrahlung von 0.300 g (1.19 mmol) **30** in 100 ml Ether für 12 h gemäß 5.7.1. führte zu keiner Umlagerung. Man isolierte wieder 0.290 g (96 %) **30**.

5.7.5. Photolyse von 43

0.500 g (3.10 mmol) **43** wurde in 150 ml Pentan für 16 h photolytisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand auf eine 15 cm lange (Durchmesser = 2 cm) mit Kieselgel gefüllte Säule aufgetragen und mit Pentan eluiert. Auf diese Weise konnten 110 mg (22 %) eines reinen Isomeren von **43** erhalten werden. Eine Strukturaufklärung gelang nicht.

7 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.09 (s; 3 H, CH_3), 1.23 - 1.85 (m; 7 H), 1.68 (s; 3 H, CH_3), 2.20 (d; J = 5 Hz; 1 H), 4.63 (br.s; 2 H, $=\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.02 (q), 20.63 (q), 25.38 (d), 25.93 (d), 28.53 (d), 31.98 (t), 46.31 (s), 52.22 (t), 53.49 (d), 55.73 (s), 108.71 (t), 146.69 (s).

MS (70 eV): m/e = 160 (M^+ , 19 %), 145 (100), 131 (25), 117 (16), 105 (31), 91 (38).

5.8. Katalysierte Isomerisierungen

5.8.1. Reaktion von 12a, 49a und 53a mit Ag(I)

Jeweils 500 mg des entsprechenden Olefins wurden in 20 ml Ether gelöst, mit 5 mg Silbertetrafluoroborat versetzt und für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Ethers im Vak. erhielt man immer einen schwarzen Rückstand, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur polymeres Material zeigte.

5.8.2. Reaktion von 53a mit Rh(I)

0.400 g (1.88 mmol) **53a** und 10 mg Di- μ -chloro-bisnorbornadien-dirhodium(I) (**118**) wurden in 25 ml Ether gelöst und für 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Abziehen des Ethers im Vak. erhaltene Rückstand zeigte im ^1H -NMR-Spektrum eine 1 : 1-Mischung der *cis/trans*-Isomeren **53a** und **54a**.

5.8.3. Reaktion von 54a mit 118

0.200 g (0.94 mmol) **54a** und 5 mg **118** wurden in 25 ml Chloroform gelöst und für 1 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. (10^{-6} Torr) destilliert. Bei einer Badtemp. von 55 - 60 °C erhielt man 100 mg (50 %) einer farblosen Flüssigkeit, welche als eine 1 : 1-Mischung von **54a** mit *trans*-1-(6-Methylen-cyclohexen-1-yl)-2-(tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**120**) identifiziert wurde.

120 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.35 (m; 7 H, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂, 7"-H), 1.58 - 1.88 (m; 2 H, 4'-H₂), 2.08 - 2.45 (m; 4 H, 3'-H₂, 5'-H₂), 2.68 (m; 2 H, 2"-H, 6"-H), 4.75, 4.98 (br.s; 2 H, =CH₂), 5.85 (t; 1 H, 2'-H), 6.10 (br.s; 2 H, 1-H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 17.90 (d; C-7"), 20.81 (t; C-3", C-5"), 20.99 (t; C-4"), 22.99 (s; C-1"), 23.44 (t; C-4'), 26.59 (t; C-5'), 32.80 (t; C-3'), 43.49 (d; C-2", C-6"), 108.77 (t; =CH₂), 125.31 (d; C-2), 126.21 (d; C-2'), 129.91 (d; C-1), 135.91 (s, C-1'), 143.75 (s; C-6').

In einem zweiten Ansatz wurden 0.500 g (2.36 mmol) **54a** und 20 mg **118** in 10 ml Chloroform für 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vak. ergab die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10^{-6} Torr) bei einer Badtemp. von 55 - 60 °C 0.300 g (60 %) an *trans*-1,2-Di(6-methylen-cyclohexen-1-yl)-ethen (**121**) als farblose Flüssigkeit.

121 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.18 - 2.50 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 4.78, 5.80 (br.s; 4 H, =CH₂), 5.95 (t; 2 H, 2'-H, 2"-H), 6.43 (s; 2 H, 1-H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 23.35 (t; C-4', C-4"), 26.62 (t; C-5', C-5"), 32.71 (t; C-3', C-3"), 109.13 (t; =CH₂), 127.79 (d; C-2', C-2"), 128.27 (d; C-1, C-2), 136.45 (s; C-1', C-1"), 143.60 (s; C-6', C-6").

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ Ber. 212.1565 Gef. 212.14 (MS).

5.8.4. Reaktion von 49a mit 118

Eine Lösung aus 0.500 g (2.35 mmol) **49a** und 10 mg **118** in 10 ml Chloroform wurde für 1 h am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand im Hochvak. (10^{-6} Torr) destilliert. Bei einer Badtemp. von 60 - 65 °C erhielt man 0.200 g (40 %) einer gelblichen Flüssigkeit, bestehend aus einem 1 : 2-Gemisch von **49a** mit 1-(6-Methylencyclohexen-1-yl)-
-1-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (**122**).

122 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.33 (m; 7 H, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂, 7"-H), 1.40 - 2.48 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.55 (m; 2 H, 2"-H, 6"-H), 4.70, 4.95 (d, J = 3 Hz; 2 H, =CH₂), 4.80 (s; 2 H, 2-H₂), 5.48 (t; 1 H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.27 (d; C-7"), 20.51 (t; C-3", C-5"), 20.99 (t; C-4"), 23.17 (s; C-1"), 23.29 (t; C-4'), 26.08 (t; C-5'), 32.08 (t; C-3'), 42.19 (d; C-2", C-6"), 109.60 (t; C-2), 110.74 (t; =CH₂), 128.03 (d; C-2'), 139.30 (s; C-1'), 143.18 (s; C-6'), 148.90 (s; C-1).

Der Versuch, **49a** durch Zugabe von weiterem **118** oder durch längere Reaktionszeiten weiter umzulagern, führte immer zu polymeren Produkten.

5.8.5. Reaktion von 42 mit 118

Etwa 30 mg 42 wurden in einem ^1H -NMR-Rohr mit 1 ml CDCl_3 und einem Körnchen 118 versetzt und auf 80°C erwärmt. Nach 5 h erkannte man in ^1H -NMR-Spektrum noch keinerlei Veränderung an 42. Nach weiteren Zugaben von 118 erfolgte eine allmähliche Polymerisation von 42, ohne daß definierte Isomerisierungsprodukte entstanden.

5.8.6. Reaktion von 66a mit 118

In einem ^1H -NMR-Rohr wurden ca. 30 mg 66a in 1 ml CDCl_3 gelöst und mit einem Körnchen 118 versetzt. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten schwarzbraun. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte nur noch breite Polymersignale.

5.8.7. Reaktion von 12a mit MgBr_2 /Wasser

0.100 g (0.75 mmol) 12a wurden in 10 ml Ether aufgenommen, 0.410 g (2.25 mmol) MgBr_2 zugegeben und unter Rühren langsam 10 ml Wasser zugetropft. Die Etherphase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und der Ether im Vak. entfernt. Im ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen Rückstandes erkannte man, daß 12a in ca. 50 % zu 14 isomerisiert war.

5.9. Carbenadditionen an Tricycloheptyl-Olefine

5.9.1. 1-(1,1-Dibrom-2-methylcycloprop-2-yl)tricyclo- [4.1.0.0^{2,7}]heptan (128)

0.500 g (3.73 mmol) **12a** und 0.790 g (6.99 mmol) Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) wurden in 15 ml Pentan vorgelegt und eine Lösung aus 1.26 g (5.00 mmol) Bromoform in 5 ml Pentan unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach erfolgter Zugabe rührte man weitere 16 h bei Raumtemp.. Der Ansatz wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die Wasserphase zweimal mit je 30 ml Pentan, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO₄ entfernte man das Pentan im Vak. und destillierte den Rückstand im Hochvak. (10⁻³Torr). Bei einer Badtemp. von 55 - 70 °C erhielt man 0.700 g (61 %) an **128** in als farbloses Öl.

128 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s; 3 H, CH₃), 1.43 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.53 (t; 1 H, 7-H), 1.68 (m; 2 H, 3'-H₂), 2.20, 2.50 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.87 (d; C-7), 19.29, 19.90, 20.48 (t; C-3, C-4, C-5), 21.23 (q; CH₃), 24.35 (s; C-1), 31.08 (s; C-1'), 32.02 (t; C-3'), 38.44 (d; C-2 oder C-6), 39.83 (s; C-2'), 42.80 (d; C-2 oder C-6).

C ₁₁ H ₁₄ Br ₂	Ber.	C	43.17	H	4.61
	Gef.	C	43.24	H	4.61

5.9.2. 1-(1,1-Dibrom-3,3-dimethylcyclopropen-2-yl)tricyclo- [4.1.0.0^{2,7}]heptan (129)

Entsprechend der Synthese von **128** wurden 1.66 g (11.2 mmol) **38a** und 2.36 g (21.0 mmol) KO-*t*-Bu in 30 ml Pentan mit einer Lösung von 3.79 g (15.0 mmol) Bromoform in 5 ml Pentan umgesetzt und analog aufgearbeitet. Die Destillation im Hochvak. (10⁻³Torr)

ergab bei einer Badtemp. von 60 - 75 °C 2.20 g (61 %) **129** als farbloses Öl. In CDCl_3 war **129** nur mäßig beständig, so daß für die ^{13}C -NMR-Spektren C_6D_6 als Lösungsmittel verwendet wurde.

129 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.28 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.33 (s; 3 H, CH_3), 1.38 (s; 3 H, CH_3), 1.60 (t; 1 H, 7-H), 2.30, 2.50 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 12.81 (d; C-7), 16.96 (s; C-1), 20.05, 20.23, 20.73 (t; C-3, C-4, C-5), 21.54 (q; CH_3), 27.11 (q; CH_3), 30.29 (s; C-3'), 40.71 (d; C-2'), 42.28, 42.62 (d; C-2, C-6), 48.95 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 322, 320, 318 (M^+ , 4 %, 8 %, 4 %), 159 (80), 144 (37), 129 (39), 117 (50), 105 (53), 91 (100), 77 (53).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ Ber. C 45.03 H 5.04

Gef. C 45.06 H 4.96

Ber. 319.95989 Gef. 319.959 (MS)

5.9.3. 1,1-Dibrom-2,2-di(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)cyclopropan (**130**)

0.720 g (3.73 mmol) **49a** und 0.790 (6.94 mmol) KO-*t*-Bu in 15 ml Pentan wurden gemäß 5.9.1. mit einer Lösung von 1.26 g (5.00 mmol) Bromoform in 5 ml Pentan umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte als einzige Verbindung **130**. Der Versuch einer Destillation im Hochvak. (10⁻³Torr) führte zur Polymerisation von **130**.

130 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.38 (m; 14 H, 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2 , 3''- H_2 , 4''- H_2 , 5''- H_2 , 7'-H, 7''-H), 1.48 (s; 2 H, 3- H_2), 2.38, 2.53 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H).

5.9.4. Reaktion von 128 mit MeLi

Zu 1.00 g (3.30 mmol) **128** in 25 ml Ether tropfte man bei -35°C langsam 3.30 mmol MeLi in 5 ml Ether zu. Man ließ die Mischung auf Raumtemp. kommen und rührte für 1 h bei dieser Temperatur. Nach Hydrolyse mit 10 ml 2 N Ammoniak wurde die Etherphase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und der Ether im Vak. entfernt. Als Rückstand blieb eine gelbliche zähe Masse, deren ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich Polymer zeigte. Die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10^{-3} Torr) erbrachte bei einer Badtemp. von $30 - 40^{\circ}\text{C}$ 20 mg einer farblosen Flüssigkeit bei der es sich laut ^1H -NMR-Spektrum, um 3-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-buta-1,2-dien (**132**) handelte.

Ein zweiter analoger Ansatz, bei dem die MeLi Zugabe bei -78°C erfolgte erbrachte lediglich 10 mg einer Flüssigkeit, die neben **132** noch weitere unbekannte Verbindungen enthielt.

132 :

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (m; 7 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 7'-H), 1.63 (t, J = 3 Hz; 3 H, CH₃), 2.55 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 4.65 (q, J = 3 Hz; 2 H, 1-H₂).

MS (70 eV): m/e = 146 (M⁺, 18 %), 131 (64), 119 (27), 105 (36), 91 (100), 77 (45), 67 (18).

5.9.5. Reaktion von 129 mit MeLi

0.500 g (1.56 mmol) **129** in 20 ml Ether wurden analog zur Synthese von **132** mit 1.72 mmol MeLi in 5 ml Ether bei -30°C umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10^{-3} Torr) ergab bei einer Badtemp. von $25 - 30^{\circ}\text{C}$ 0.16 g einer farblosen Flüssigkeit. Anhand der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erkannte man ein Isomeren-Gemisch, das zu 76 % aus 1-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-3-methylbuta-1,2-dien (**134**) und zu 24 % vermutlich aus 1-(Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-1-yl)-3-methylbuta-1,2-dien (**135**) bestand.

134 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 1.68 (d, J = 3 Hz; 6 H, 4-H₃, CH₃), 1.75 (t; 1 H, 7'-H), 2.50 (m; 2 H, 2'-H, 6'-H), 5.20 (sept, J = 3 Hz; 1 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.78$ (d; C-7'), 20.63 (t; C-3', C-5'), 20.63 (s; C-1'), 21.02 (q; C-4, CH₃), 21.02 (t; C-4'), 43.34 (d; C-2', C-6'), 90.26 (d; C-1), 96.89 (s; C-3), 202.06 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 160 (M⁺, 92 %), 145 (100), 130 (40), 117 (83), 105 (60), 91 (92), 77 (80), 67 (30).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.12520 Gef. 160.125 (MS).

IR (NaCl) : $\nu = 1952$ (C=C=C) cm⁻¹

135 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.63 - 1.05$ (m; 2 H, 7'-H₂), 1.20 - 2.18 (m; 5-H, 4'-H₂, 5'-H₂, 6'-H), 1.75 (d, J = 3 Hz; 6 H, 4-H₃, CH₃), 4.78 (sept, J = 3 Hz; 1 H, 1-H), 5.30 - 5.53 (m; 1 H, 2-H), 5.83 - 6.05 (m; 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.11, 18.45, 19.11, 19.32, 21.02, 24.23$ (C-1', C-4', C-5', C-6', C-7', C-4, CH₃; Multiplizitäten und Zuordnung nicht eindeutig, da teilweise durch Signale von **134** verdeckt), 96.98 (d; C-1), 98.28 (s; C-3), 122.25 (d; C-2'), 130.79 (d; C-3'), 200.03 (s; C-2).

5.10. Addition von Iod und Iodmonochlorid (ICl)

5.10.1. Addition von Iod an **12a**

Zu 0.500 g (3.70 mmol) **12a** in 5 ml Ether tropfte man eine Lösung von 0.940 g (3.70 mmol) Iod in 5 ml Ether. Die eingetropfte Iodlösung entfärbte sich augenblicklich. Am Ende der Reaktion blieb eine leichte Rotfärbung durch überschüssiges Iod. Durch Zugabe eines kleinen Tropfens **12a** erhielt man eine gelbe Reaktionslösung. Man entfernte den Ether im Vak. und erhielt als Rückstand 1.44 g (100 %) 6-*endo*-Iod-7-methylen-8-iod-methyl-8-methyl-bicyclo-[3.1.1]heptan (**137a**) als gelbes Öl.

137a :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 - 1.60 (m; 2 H, 3- H_2), 1.78 (s; 3 H, CH_3), 1.88 - 2.20 (m; 4 H, 2- H_2 , 4- H_2), 3.00 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.78, 3.98 (d, J = 8 Hz; 2 H, CH_2I), 4.58 (t, J = 5 Hz; 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.27 (t; CH_2I), 15.42 (t; C-3), 16.45 (q; CH_3), 29.77, 30.50 (t; C-2, C-4), 34.53 (d; C-6), 47.68, 47.79 (d; C-1, C-5), 123.03 (s; C-8), 136.42 (s; C-7).

5.10.2. Addition von ICl an 12a

0.500 g (3.73 mmol) **12a** wurden in 5 ml Ether gelöst und mit einer Lösung von 0.610 g (3.73 mmol) ICl in 5 ml Ether versetzt. Die orange ICl-Lösung entfärbte sich augenblicklich und man erhielt eine gelbe Reaktionslösung. Nach Abziehen des Ethers im Vak. isolierte man 1.11 g (100 %) an 6-*endo*-Chlor-8-iodmethyl-8-methyl-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**143a**) als gelbes Öl.

143a :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 - 2.45 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 1.80 (s; 3 H, CH_3), 3.05 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.78, 3.98 (d, J = 9 Hz; 2 H, CH_2I), 4.29 (t, J = 6 Hz; 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 9.18 (t; CH_2I), 15.84 (t; C-3), 16.54 (q; CH_3), 25.05, 25.81 (t; C-2, C-4), 47.74, 47.86 (d; C-1, C-5), 55.64 (d; C-6), 124.31 (s; C-8), 138.18 (s; C-7).

5.10.3. Addition von ICl an 36

Die Umsetzung von 0.320 g (1.63 mmol) **36** in 5 ml Ether mit 0.260 g (1.63 mmol) ICl in 5 ml Ether ergab nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 0.580 g (100 %) an 6-*endo*-Chlor-8-phenyl-8-iodmethyl-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**166**) als gelbes Öl.

166 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 - 2.60 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 3.05, 3.33 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 4.23 (s; 2 H, CH_2I), 4.31 (t, J = 6 Hz; 1 H, 6-H), 7.30 (s; 5 H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.48 (t; CH_2I), 16.60 (t; C-3), 25.53, 27.53 (t; C-2, C-4), 49.19, 49.70 (d; C-1, C-5), 55.31 (d; C-6), 126.91, 127.49, 128.40 (d; Phenyl-C), 130.03 (s; C-8), 137.54 (s; C-7), 142.87 (s; Phenyl-C).

5.10.4. Addition von Iod an 42

Die analog zu 5.10.1. durchgeführte Umsetzung von 0.300 g (1.72 mmol) **42** in 10 ml Ether mit 10 ml einer etherischen Lösung von 0.440 g (1.72 mmol) Iod ergab nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. 0.740 g (100 %) ein 1 : 1-Gemisch der *syn*- und *anti*-Isomeren von 8,9-Di(iodmethyl)-8,9-dimethyl-6,7-dimethylenbicyclo[3.1.1]heptan (**145a/145a**) als gelbes Öl.

145a/145a :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.45 - 1.65 (m; 2 H, 3- H_2), 1.75 (s; 6 H, CH_3), 1.90 - 2.30 (m; 4 H, 2- H_2 , 4- H_2), 3.38 (m; 2 H, 1 H, 5-H), 3.80, 4.00 (d, J = 8 Hz; 4 H, CH_2I).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.47 (t; CH_2I), 16.11 (q; CH_3), 17.42 (t; C-3), 32.35, 33.83 (t; C-2, C-4) (*syn*), 33.08 (t; C-2, C-4) (*anti*), 47.98, 48.43 (d; C-1, C-5) (*syn*), 48.19 (d; C-1, C-5) (*anti*), 118.19 (s; C-8, C-9), 141.15 (s; C-6, C-7).

5.10.5. Addition von Iod an 53a

0.400 g (1.80 mmol) **53a** in 10 ml Ether versetzte man gemäß 5.10.1. mit einer Lösung von 0.450 g (1.80 mmol) Iod in 10 ml Ether. Von der gelben Lösung entfernte man den Ether im Vak. und erhielt 0.850 g (100 %) an 8,8'-Bis(6-*endo*-iod-7-methylenbicyclo[3.1.1]-heptan) (**147a**) als gelbes Öl. Umkristallisieren aus Ether erbrachte 0.800 g (94%) **147a** als gelbes Pulver. **147a** zersetzte sich bei 95 °C unter Iodabspaltung.

147a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 - 2.33 (m; 12 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 3'-H₂, 4'-H₂), 2.83 - 3.25 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 4.60 (t; 2 H, 6-H, 6'-H), 5.85 (s; 2 H, 8-H, 8'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.75 (t; C-3, C-3'), 30.80, 31.41 (t; C-2, C-2', C-4, C-4'), 35.47 (d; C-6, C-6'), 48.07, 50.01 (d; C-1, C-1', C-5, C-5'), 115.31 (d; C-8, C-8'), 138.72 (s; C-7, C-7').

C₁₆H₂₀I₂ Ber. C 41.23 H 4.32

Gef. C 41.14 H 4.28

5.10.6. Addition von Iod an 54a

Analog zu 5.10.1. wurden 0.100 g (0.47 mmol) 54a in 5 ml Ether mit einer Lösung von 0.120 g (0.47 mmol) Iod in 5 ml Ether versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0.220 g (100 %) 147a.

5.10.7. Addition von Iod an 69a

0.500 g (2.57 mmol) 69a in 100 ml Ether wurden mit einer Lösung von 0.650 g (2.57 mmol) Iod in 20 ml Ether versetzt. Da die Reaktionslösung nach 1 h noch deutlich rot gefärbt war, wurde zur Entfernung des Iods zweimal mit je 40 ml einer 0.1 N Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt. Die nun hellgelbe Etherphase wurde über MgSO₄ getrocknet, wobei wieder eine Rotfärbung auftrat. Nach Abfiltrieren vom Trocknungsmittel wurde der Ether im Vak. entfernt und man erhielt einen orangen Feststoff, der mit wenig Ether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Hochvak. (10⁻³ Torr) erhielt man 0.210 g (36 %) an 6-endo-Iod-8-Iod-8-benzoyl-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (150) als weißes Pulver mit einem Schmp. von 127 - 128 °C.

Die analoge Addition von Iod in 10 ml Gesamtvolumen ergab ein nicht identifizierbares Substanzgemisch, welches sehr leicht Iod abspaltete.

150 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.90 (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 2.70, 3.15 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 4.51 (t; 1 H, 7-H), 7.18 - 7.78 (m; 5 H, Phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.11 (t; C-3), 30.11 (d; C-6), 30.99, 32.50 (t; C-2, C-4), 51.13, 57.00 (d; C-1, C-5), 87.35 (s; C-8), 128.55, 129.03, 133.00 (d; Phenyl-C), 136.06 (s; Phenyl-C), 159.14 (s; C-7), 190.76 (s; C=O).

IR (NaCl) : ν = 1655, 1612 (C=O) cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{O}$ Ber. C 38.82 H 3.04

 Gef. C 38.64 H 3.04

5.10.8. Addition von Iod an 68a

0.500 g (4.20 mmol) **68a** in 3 ml Ether wurden analog 5.10.1 mit einer Lösung von 1.08 g (4.20 mmol) Iod in 5 ml Ether umgesetzt. Von der gelben Reaktionslösung entfernte man den Ether im Vak. und erhielt 1.50 g eines gelben Öls. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte eine Mischung der *syn*- und *anti*-Isomeren von 1-Iod-3-(6-*endo*-iod-bicyclo[3.1.1]hept-7-yliden)propa-1,2-dien (**151a/151b**) mit 6-*endo*-iod-8-iod-8-diiodmethyl-7-*exo*-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**152**) im Verhältnis 4.5 : 4.5 : 2. Nach längerem Luftkontakt gesellte sich als weitere Verbindung als Hydrolyseprodukt von **152** der Aldehyd 6-*endo*-iod-8-iod-8-formyl-6-*exo*-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**153**) hinzu. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigte die angenommenen Strukturen.

Führte man die gleiche Reaktion ausgehend von 0.200 g (1.70 mmol) **68a** und 0.860 g (3.40 mmol) Iod durch, erhielt man als einziges Produkt zunächst **152**, das aber wieder teilweise zu **153** hydrolysierte.

151a/152b :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 - 2.38 (m; 6 H, 2'- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2), 3.10 - 3.33 (m; 2 H, 1'-H, 5'-H), 4.78 (t; J = 5 Hz; 1 H, 6'-H), 5.80, 5.98 (2br.s; 2 H, 1-H) (*syn, anti*).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.69 (t; C-3'), 30.41 (t; C-2', C-4'), 30.56 (d; C-7'), 33.59, 40.10 (d; C-1), 48.25, 48.58 (d; C-1', C-5'), 104.95, 105.56 (s; C-3), 193.637, 193.697 (s; C-2).

152 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.37 - 2.50 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.88, 3.33 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 4.55 (t, J = 5 Hz; 1 H, 6-H), 6.30 (s; 1 H, CHI₂).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -32.11 (d; CHI₂), 15.54 (t; C-3), 30.71 (t; C-2, C-4), 30.80 (d; C-6), 48.31, 54.82 (d; C-1, C-5), 99.23 (s; C-8), 145.36 (s; C-7).

153 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.37 - 2.50 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.88, 3.33 (d; 2 H, 1-H, 5-H), 4.55 (t, J = 5 Hz; 1 H, 6-H), 8.75 (s; 1 H, CHO).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.54 (t; C-3), 30.71 (t; C-2, C-4), 30.80 (d; C-6), 48.31, 54.82 (d; C-1, C-5), 99.23 (s; C-8), 145.36 (s; C-7), 182.54 (d; CHO).

5.11. Reaktionen der Iod- bzw. ICl-Addukte

5.11.1. Reaktion von 145a/145a mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4)

0.800 g (4.60 mmol) 145a/145a in 10 ml Ether tropfte man bei 0 °C zu 0.700 g (18.4 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Ether. Nach 2 h bei 40 °C erfolgte die Hydrolyse mit 4 ml Wasser. Den bei der Hydrolyse ausgefallenen weißen Niederschlag filtrierte man ab und trocknete die Etherphase über MgSO_4 . Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhielt man ein Rohprodukt, aus dem durch Destillation im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei einer Badtemp. von 25 - 30 °C 0.700 g (92 %) an 8,8,9,9-Tetramethyl-6,7-dimethylenbicyclo-[3.1.1]heptan (146) als farbloses Öl erhalten wurden.

146 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.55 (s, 12 H, CH_3), 1.55 - 2.80 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.30 (m; 2 H, 1-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.11 (t; C-3), 18.96 (q; CH_3), 33.71 (t; C-2, C-4), 46.74 (d; C-1, C-5), 114.40 (s; C-8, C-9), 136.00 (s; C-6, C-7).
MS (70 eV): m/e = 176 (M^+ , 100 %), 161 (90), 147 (10), 133 (70), 119 (60), 105 (60), 91 (50), 79 (30), 67 (20), 55 (40), 41 (60).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ Ber. 176.1565 Gef. 176.157 (MS).

5.11.2. Reaktion von 147a mit Butyllithium

Von 2.31 ml (3.70 mmol) BuLi entfernte man das Hexan im Vak. und nahm den Rückstand in 5 ml Ether auf. Diese Lösung tropfte man zu 0.890 g (3.70 mmol) **147a** in 25 ml Ether bei -30°C . Nach erfolgter Zugabe entfernte man das Kühlbad und ließ den Ansatz für 2 h bei Raumtemp. rühren. Nach Hydrolyse mit 10 ml Wasser trennte man die organische Phase ab, trocknete sie über MgSO_4 und entfernte den Ether im Vak. Die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10^{-6} Torr) ergab bei einer Badtemp. von $55 - 60^\circ\text{C}$ 0.3 g (74 %) **54a** als farblose Flüssigkeit.

54a :

MS (70 eV): m/e = 212 (M^+ , 71 %), 197 (14), 169 (30), 155 (35), 143 (43), 129 (71), 117 (57), 91 (100), 81 (71).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ Ber. 212.1565 Gef. 212.155 (MS)

6. Propellan-Synthesen

6.1. [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane

6.1.1. Synthese von 10-exo-Methylen-2,2-dicyclopentadienyl-2-titanaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (157b)

Von 5.00 ml (8.00 mmol) BuLi wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung gab man 0.850 g (4.00 ml) **49a** und erhielt nach 2 d das gewünschte Dianion. Nach Verdünnung mit 50 ml Ether fügte man bei 0°C portionsweise 1.00 g (4.00 mmol) Titanocendichlorid zu und rührte für 3 h bei Raumtemp. Von der roten Lösung wurde das ausgefallene Lithiumchlorid abgefrittet, der Ether im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. (10⁻³Torr) getrocknet. Man erhielt 1.20 g **157b** als roten Feststoff mit ca. 20 % Verunreinigung an **49a**. Durch Kristallisation aus Ether konnten 0.500 g (32 %) reines **157b** als rotes, kristallines Pulvers erhalten werden.

157b :

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.45 (m; 12 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 3.40 (m; 4 H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H), 5.23 (s; 2 H, =CH₂), 6.05 (s; Cp-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.35 (t; C-6, C-14), 24.41 (t; C-5, C-7, C-13, C-15), 60.39 (d; C-4, C-8, C-12, C-16), 72.78 (s; C-9, C-11), 84.63 (s; C-1, C-3), 113.19 (d; Cp-C), 116.13 (t; =CH₂), 155.96 (s; C-10).

6.1.2. Synthese von 2,2-Dimethyl-2-sila-10-exo-methylenheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (157a)

Das analog 6.1.1. aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.60 g (8.00 mmol) **49a** erhaltene Dianion verdünnte man mit 40 ml Ether und tropfte eine Lösung von 0.970 g (7.50 mmol) Dimethyldichlorsi-

lan in 10 ml Ether bei 0 °C zu. Nach 16 h bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 25 ml 2 N Natronlauge hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und der Ether im Vak. entfernt. Durch Destillation des Rückstandes im Hochvak. (10⁻⁶Torr) erhielt man bei einer Badtemp. von 110 - 130 °C 0.70 g (34 %) **157a** als farblose Kristalle. Eine Erhöhung der Badtemp. auf 170 °C lieferte als weitere Verbindung 0.400 g (12 %) einer gelben Flüssigkeit, die als das 1,1-Di(7,7'-dimethylethoxysilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-hept-1-yl)ethen (**158**) identifiziert wurde.

157a :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s; 6 H, SiMe₃), 1.35 (m; 12 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.30 (m; 4 H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H), 5.45 (s; 2 H, =CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.09 (q; SiMe₃), 8.51 (s; C-9, C-11), 20.75 (t; C-6, C-14), 21.17 (t; C-5, C-7, C-13, C-15), 31.56 (s; C-1, C-3), 49.79 (d; C-4, C-8, C-12, C-16), 124.73 (t; =CH₂), 144.12 (s; C-10). MS (70 eV): m/e = 268 (M⁺, 78 %), 253 (26), 240 (26), 229 (21), 225 (25), 212 (30), 209 (47), 181 (42), 103 (89), 75 (73), 59 (100).

C₁₈H₂₄Si Ber. 268.16474 Gef. 268.166 (MS).

158 :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 (s; 12 H, SiCH₃), 1.23 (t; 6 H, OCH₂CH₃), 1.38 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.58 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H), 3.75 (q; 4 H, OCH₂CH₃), 4.80 (s; 2 H, 2-H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.27 (q; SiCH₃), 17.66 (s; C-1', C-1''), 18.75 (q; OCH₂CH₃), 20.66 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 20.75 (t; C-4', C-4''), 31.29 (s; C-7', C-7''), 42.56 (d; C-2', C-6', C-2'', C-6''), 58.52 (t; OCH₂CH₃), 106.68 (t; C-2), 145.21 (s; C-1).

C₂₄H₄₀O₂Si₂ Ber. 416.25669 Gef. 416.258 (MS).

6.1.3. Versuch der Synthese von 10-exo-Methylen-2-oxa-heptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan

10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.60 g (7.50 mmol) **49a** ergaben analog 6.1.1. das Dianion, welches mit 40 ml Ether verdünnt wurde. Zu diesem Ansatz tropfte man bei 0°C 3.80 ml (7.50 mmol) einer Lösung von Phosgen in Toluol (1.93 M) und ließ für 16 h bei Raumtemp. rühren. Die analog 6.1.2. erfolgte Aufarbeitung lieferte aber ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum neben geringen Spuren von **49a** nur polymeres Material zeigte.

6.1.4. Photolyse von 157b

Ca. 20 mg **157b** wurden in 1 ml C₆D₆ gelöst und in einem NMR-Rohr aus Quarzglas mittels einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach 30 min war die zuerst rote Lösung tiefschwarz gefärbt. Im ¹H-NMR-Spektrum sah man, daß **157b** völlig verschwunden und nur noch polymeres Material vorhanden war.

Eine weitere Bestrahlung, diesmal unter Zusatz von Tolan erbrachte ebenfalls nur Polymer.

6.1.5 Reaktion von 53b mit Titanocendichlorid

Aus 5.00 ml (8.00 mmol) BuLi und 0.850 g (4.00 mmol) **53a** wurde analog 6.1.1. das Dianion **53b** erhalten. Nach Verdünnung mit 40 ml Ether gab man portionsweise 1.00 g (4.00 mmol) Titanocendichlorid bei 0°C zu und rührte den Ansatz für 2 h bei Raumtemp. Ein ausgefallener Niederschlag wurde abgefrittet und der Ether vom Filtrat im Vak. entfernt. Vom Rückstand wurde ein ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ angefertigt. Man erkannte keinen Hinweis für eine erfolgreiche Umsetzung. Es war nur polymeres Material zu erkennen. Ein zweiter Ansatz unter Zusatz von 10 ml Tetrahydrofuran erbrachte das gleiche Resultat.

6.1.6. Reaktion von 53b mit Dimethyldichlorsilan

Das gemäß 6.1.5. aus 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi und 1.60 g (7.50 mmol) 53a erhaltene Dianion wurde analog 6.1.2. mit 0.970 g (7.50 mmol) Dimethyldichlorsilan umgesetzt und aufgearbeitet. Ein vom Rohprodukt angefertigtes ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben geringen Mengen 53a eine Vielzahl von Silylmethyl-Signalen. Der Versuch, evtl. vorhandene Produkte durch Destillation im Hochvak. (10^{-6} Torr) zu isolieren, scheiterte.

6.2. [1.1.1]Propellane

6.2.1. Synthese von 1-Brom-7-(propen-2-yl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (12d)

Von 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi entfernte man das Hexan im Vak. und nahm den Rückstand in 10 ml Ether auf. Zu dieser Lösung tropfte man 2.14 g (16.0 mmol) 12a und rührte für 2 d bei Raumtemp. Zu dem erhaltenen Anion gab man bei 0 °C 3.76 g (16.0 mmol) TosBr, rührte für 3 h bei 20 °C und hydrolysierte die erhaltene weiße Suspension mit 20 ml 2 N Natronlauge. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Vak. destillierte man den Rückstand im Hochvak. (10^{-3} Torr) und erhielt bei einer Badtemp. von 35 - 40 °C 1.87 g (55 %) 12d als farblose Flüssigkeit. 12d war unter Stickstoff bei -20 °C beliebig lange haltbar, neigte aber an Luft langsam zur Polymerisation.

12d :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.38 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.73 (br.s; 3 H, CH_3), 2.90 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.80, 4.93 (m; 2 H, 1'- H_2).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.66 (q; CH_3), 20.14 (t; C-3, C-4, C-5), 28.38 (s; C-7), 30.44 (s; C-1), 48.13 (d; C-2, C-6), 111.71 (t; C-1'), 139.63 (s; C-2').
MS (70 eV): m/e = 214 (M^+ , 28 %), 212 (M^+ , 28%), 133 (71), 91 (100), 77 (42).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}$ Ber. 212.02008 Gef. 212.022 (MS).

6.2.2. Synthese von 1-Brom-7-(2-methylpropen-1-yl)tricyclo-
-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**38d**)

Analog zu 6.2.1. wurden 10.0 ml (16.0 mmol) BuLi, 2.36 g (16.0 mmol) **38a** und 3.76 g (16.0 mmol) TosBr umgesetzt. Die Destillation des Reaktionsrückstandes im Hochvak. (10^{-3} Torr) lieferte bei einer Badtemp. von 30 - 40 $^{\circ}\text{C}$ 2.45 g (67%) **38d** als farbloses Öl. **38d** lagerte in CDCl_3 innerhalb 24 h vollständig in 6-exo-Brom-7-methylen-8-(propen-2-yl)bicyclo[3.1.1]heptan (**164**) um. Die Umlagerung erfolgte ebenso in C_6D_6 , jedoch wesentlich langsamer. Ohne Lösungsmittel war **38d** bei -20 $^{\circ}\text{C}$ stabil, selbst nach 24 h erfolgte keine Isomerisierung zu **164**.

38d :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.40 (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.75 (s; 6 H, CH_3), 2.68 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.05 (m; 1 H, 1'-H).
 ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 19.66 (q; CH_3), 20.05 (t; C-3, C-5), 20.38 (t; C-4), 22.54 (s; C-1), 25.50 (q; CH_3), 30.02 (s; C-7), 51.10 (d; C-2, C-6), 118.55 (d; C-1'), 138.66 (s; C-2').
MS (70 eV): m/e = 228, 226 (M, 33 %), 213, 211 (6), 200, 198 (6), 185, 183 (6), 171, 169 (6), 147 (60), 131 (33), 119 (60), 105 (87), 91 (100).
 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ Ber. C 58.16 H 6.66
 Gef. C 59.03 H 6.77
Ber. 226.03573 Gef. 226.037 (MS).

164 :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.30 - 2.28 (m; 6 H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 1.88 (s; 3 H, CH₃), 2.98, 3.35 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.88 (s; 1 H, 6-H), 4.78 (br.s; 2 H, 1'-H₂), 6.00 (br.s; 1 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.69 (t; C-3), 20.84 (q; CH₃), 34.01, 34.17 (t; C-2, C-4), 54.46, 54.82 (d; C-1, C-5), 55.67 (d; C-6), 114.31 (t; C-1'), 123.91 (d; C-8), 141.69 (s; C-2'), 144.90 (s; C-7).

6.2.3. Synthese von 1-Brom-7-(cyclopenten-1-yl)tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (41d)

Die analog zu 6.2.1 durchgeführte Umsetzung von 12.0 ml (19.2 mmol) BuLi, 3.00 g (18.8 mmol) **41a** und 4.50 g (19.1 mmol) TosBr lieferte bei der Destillation des Rohproduktes im Hochvak. (10^{-3} Torr) bei einer Badtemp. von 40 - 60 °C 2.60 g (58%) **41d** als farblose Flüssigkeit.

41d :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.40 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.65- 2.58 (m; 6 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂), 2.85 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.50 (t; 1 H, 2'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.23 (t; C-3, C-4, C-5), 23.47 (t; C-4'), 24.47 (s; C-1), 30.08 (s; C-7), 32.62, 32.95 (t; C-3', C-5'), 49.40 (d; C-2, C-6), 126.55 (d; C-2'), 138.48 (s; C-1').

MS (70 eV): m/e = 240, 238 (M⁺, 29 %), 159 (30), 131 (57), 117 (57), 105 (28), 91 (71), 81 (57), 77 (100).

C₁₂H₁₅⁷⁹Br Ber. 238.03573 Gef. 238.037 (MS).

6.2.4. Addition von Iod an 12d

0.500 g (2.36 mmol) **12d** in 10 ml Ether wurden mit 10 ml einer ethereischen Lösung von 0.600 g (2.36 mmol) Iod versetzt. Nach Abziehen des Solvens im Vak. erhielt man 1.10 g (100%) an 8-Iodmethyl-8-methyl-6-endo-iod-6-exo-brom-7-methylenbicyclo[3.1.1]hep-

tan (137b) als hellgelbes Pulver. 137b zersetzte sich bei 110 - 115 °C unter Iodabspaltung.

In einem zweiten Ansatz, ausgehend von 2.50 g (11.8 mmol) 12d und 2.99 g (11.8 mmol) Iod, zersetzte sich das isolierte 137b in einer stark exothermen Reaktion unter heftiger Iodabspaltung, so daß bei weiteren Ansätzen in dieser Größe auf eine Isolierung von 137b verzichtet wurde und die erhaltene Etherlösung direkt für Reaktionen verwendet wurde.

137b :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 - 1.75 (m; 2 H, 3-H₂), 1.75 (s; 3 H, CH₃), 1.88 - 2.25 (m; 4 H, 2-H₂, 4-H₂), 3.30 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 3.70, 3.95 (d, J = 9.8 Hz; 2 H, CH₂I).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.33 (t; CH₂I), 13.45 (t; C-3), 16.45 (q; CH₃), 33.95, 34.77 (t; C-2, C-4), 45.71 (s; C-6), 60.91, 61.12 (d; C-1, C-5), 126.33 (s; C-8), 134.91 (s; C-7).

C₁₀H₁₃BrI₂ Ber. C 25.72 H 2.81

 Gef. C 26.05 H 2.97

6.2.5. Addition von Iod an 41d

Zu 0.500 g (2.09 mmol) 41d in 5 ml Ether tropfte man eine Lösung aus 0.530 g (2.09 mmol) Iod in 5 ml Ether. Man erhielt eine gelbe Reaktionslösung. Auf eine Isolierung des Additionsproduktes 6-Brom-6-iod-8-(2-iodcyclopent-1-yliden)-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (165a) wurde aufgrund der zu erwartenden Instabilität von 165a verzichtet. Für weitere Reaktionen setzte man die Reaktionslösung direkt ein und ging von einem 100 proz. Umsatz aus.

6.2.6. Reaktion von 137b mit LiAlH₄

Gemäß 5.11.1. wurden 3.68 g (7.88 mmol) 137b in 10 ml Ether mit 0.230 g (6.10 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung lieferte ein festes Rohprodukt, aus dem durch Um-

kristallisieren aus Ether 2.13 g (79 %) 6-*exo*-Brom-6-*endo*-iod-7-methylen-8,8-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan (**137d**) als weißes Pulver erhalten wurde. **137d** schmolz bei einer Temp. von 65 - 66 °C.

137d :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 - 1.55 (m; 2 H, 3-H₂), 1.63 (s; 6 H, CH₃), 1.86 - 2.15 (m; 4 H, 2-H₂, 4-H₂), 3.28 (m; 2 H, 1-H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.99 (t; C-3), 19.36 (q; CH₃), 34.17 (t; C-2, C-4), 49.22 (s; C-6), 60.85 (d; C-1, C-5), 125.21 (s; C-8), 127.15 (s; C-7).

C ₁₀ H ₁₄ BrI	Ber.	C	35.22	H	4.14
	Gef.	C	35.63	H	4.17

6.2.7. Reaktion von 165a mit LiAlH₄

2.09 mmol **165a** (siehe 6.2.5.) in 10 ml Ether setzte man gemäß 5.11.1. mit 0.320 g (8.36 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether um. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Rohmaterial, dessen ¹H-NMR-Spektrum als Hauptprodukt **41d** zeigte. In geringen Mengen konnte man allerdings auch das gewünschte Reduktionsprodukt 6-Brom-6-iod-8-(cyclopent-1-yliden)-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**165b**) erkennen. Ein Versuch, **165b** durch Kristallisation aus Pentan zu isolieren, lieferte 0.140 g einer 1 : 1-Mischung von **41d** mit **165b**.

165b :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.20 (m; 2 H, 1-H, 5-H) Die restlichen Signale lagen im Bereich der Signale von **41d** und konnten somit nicht zugeordnet werden.

Ein analoger Ansatz mit 2.09 mmol **165a** und 0.790 g (2.09 mmol) LiAlH₄ ergab ausschließlich **41d**.

In einem dritten Ansatz, mit 2.09 mmol **165a** und 0.950 g (13.2 mmol) LiAlH₄ tropfte man **165a** bei 40 °C innerhalb von 30 min zu der LiAlH₄-Suspension. Ansonsten wurde wie bei der ersten Umsetzung verfahren. Das Ergebnis entsprach in etwa dem des ersten Ansatzes.

6.2.8. Reaktion von 12d mit Kaliumphenolat

1.13 g (12.0 mmol) Phenol, 1.66 g (12.0 mmol) Kaliumcarbonat und 2.99 g (11.8 mmol) 12d wurden in 15 ml wasserfreiem Aceton 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurden 50 ml Wasser zugegeben und die orange Lösung zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 ml 2 N Natronlauge gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und der Ether im Vak. entfernt. Man erhielt ein festes Rohprodukt, das nach Umkristallisieren aus Ether 3.47 g (72 %) an 6-*exo*-Brom-6-*endo*-iod-7-methylen-8-methyl-8-phenoxy-methyl-bicyclo[3.1.1]heptan (137e) als weißes Pulver mit Schmp. 65 - 67 °C lieferte.

137e :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 - 1.60 (m; 2 H, 3-H₂), 1.73 (s; 3 H, CH₃), 2.05 (m; 4 H, 2-H₂, 4-H₂), 3.40 (m; 2 H, 1-H, 5-H), 4.43 (br.s; 2 H, CH₂OPh), 6.85, 7.18 (m; 5 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.84 (t; C-3), 15.24 (q; CH₃), 34.59, 35.01 (t; C-2, C-4), 47.34 (s; C-6), 60.97, 61.03 (d; C-1, C-5), 68.60 (t; CH₂OPh), 114.77, 120.73 (d; Phenyl-C), 125.15 (s; C-8), 129.21 (d; Phenyl-C), 132.58 (s; C-7), 158.53 (s; Phenyl-C).

C₁₆H₁₈OBrI Ber. C 44.37 H 4.19

 Gef. C 44.39 H 4.26

6.2.9. Reaktion von 12d mit Aceton-Natrium

Zu 4.30 g (9.20 mmol) 12d in 10 ml Ether und 40 ml Aceton wurde unter Rühren bei 0 °C 1.03 g (18.4 mmol) Natriummethanolat langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde mit 25 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Ether erhielt

man 1.73 g (47 %) 4-(6-*exo*-Brom-6-*endo*-iod-7-methylen-8-methyl[bicyclo[3.1.1]hept-8-yl)butan-2-on (**137f**) als weißes Pulver vom Schmp. 85 - 87 °C.

137f :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 - 1.55 (m; 2 H, 3'-H₂), 1.59 (s; 3 H, CH₃), 1.88 - 2.09 (m; 4 H, 2'-H₂, 4'-H₂), 2.13 (s; 3 H, 1-H₃), 2.20 - 2.56 (m; 4 H, 3-H₂, 4-H₂), 3.28 (m; 2 H, 1'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.08 (t; C-3'), 16.87 (q; CH₃), 27.87 (t; C-4), 29.99 (q; C-1), 34.23, 34.53 (t; C-2', C-4'), 41.62 (t; C-3), 48.61 (s; C-6'), 60.88, 60.97 (d; C-1', C-5'), 127.55 (s; C-8'), 129.06 (s; C-7'), 207.87 (s; C-2).

C ₁₃ H ₁₈ BrIO	Ber.	C	39.32	H	4.57
	Gef.	C	39.52	H	4.62

6.2.10. Reaktion von **137b** mit Methyllithium

20.0 ml (32.0 mmol) einer 1.6 N Lösung von MeLi in Ether wurde mit 30 ml Ether verdünnt. In diese Lösung tropfte man bei 0 °C eine Lösung aus 16.0 mmol **137b** in 10 ml Ether (siehe 6.2.4.) und rührte für 30 min bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser trennte man die Etherphase ab, trocknete sie über MgSO₄ und entfernte den Ether im Vak. Der erhaltene Rückstand wurde ¹H-NMR-spektrometrisch untersucht. Das Ergebnis war ein Gemisch der Verbindungen **12a**, und **12d**. Die Produktverteilung betrug laut Spektrum 56 % (**12d**) und 44 % (**12a**).

In einem zweiten Ansatz wurden 1.18 g (2.53 mmol) **137b** in 25 ml Ether vorgelegt und 3.70 ml (6.36 mmol) einer 1.72 N Lösung von MeLi in Ether bei -78 °C zugetropft. Nach 30 min bei -78 °C erwärmte man auf Raumtemp. und rührte weitere 30 min. Die Hydrolyse mit 10 ml Wasser ergab nach der üblichen Aufarbeitung einen Rückstand, dessen ¹H-NMR-Spektrum als Hauptprodukt **12d**, neben geringen Spuren an **12a** erkennen ließ.

6.2.11. Reaktion von 165a mit MeLi

Zu einer Lösung aus 2.09 mmol **165a** in 20 ml Ether (siehe 6.2.5.) tropfte man bei -78°C 6.19 mmol MeLi in 5 ml Ether. Nach 30 min bei -78°C erwärmte man den Ansatz auf Raumtemp. und rührte weitere 30 min. Nach Hydrolyse mit 20 ml Wasser und der üblichen Aufarbeitung erhielt man ausschließlich **41d**.

6.2.12. 8,8-Dimethyltetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (**160c**)

Zu 1.60 g (4.69 mmol) **137d** in 45 ml Ether tropfte man langsam bei -30°C 3.00 ml (5.10 mmol) einer Lösung von MeLi in Ether (1.70 M). Nach erfolgter Zugabe erwärmte man die Mischung auf Raumtemp. und rührte für 1 h bei dieser Temperatur. Das Lösungsmittel wurde nun im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. (10^{-3} Torr) destilliert. Man erhielt bei $30 - 35^{\circ}\text{C}$ 0.36 g (57 %) **160c** als farblose, übelriechende Flüssigkeit. **160c** erwies sich als sehr empfindliche Substanz. Die Handhabung erfolgte unter Stickstoff. In CDCl_3 lagerte **160c** relativ rasch in undefinierte Olefine um. Selbst in C_6D_6 erfolgte während der ^{13}C -NMR-Messung die Umlagerung in nicht identifizierbare Produkte.

160c :

^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.05 (s; 6 H, CH_3), 1.05 - 1.75 (m; 6 H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 3.48 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 16.99 (q; CH_3), 19.26 (t; C-4), 19.26 (s; C-1, C-7), 20.99 (t; C-3, C-5), 79.87 (d; C-2, C-6), 83.26 (s; C-8).

6.2.13. 8-Phenoxymethyl-8-methyl-tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (**160d**)

1.80 ml (3.00 mmol) einer etherischen Lösung von MeLi (1.67 M) wurden bei -30°C langsam zu 1.00 g (2.31 mmol) **137e** in 15 ml Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde für 30 min bei dieser Temp. gerührt und mit 10 ml 2 N Ammoniak hydroly-

sirt. Die Wasserphase wurde abpipettiert und die Etherphase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel entfernte man den Ether im Vak. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte neben vielen ungeklärten Signalen auch solche, die durchaus **160d** entsprechen konnten. Weiterhin war ein deutlicher Anteil an **12d** zu erkennen. Der Versuch, evtl. gebildetes **160d** durch Destillation im Hochvak. (10^{-3} Torr) zu isolieren, scheiterte.

In einem zweiten Ansatz legte man 0.960 g (2.22 mmol) **137e** in 25 ml Ether vor und tropfte 3.27 mmol MeLi in 5 ml Ether, diesmal bei -78°C , zu. Nach 30 min bei -78°C erwärmte man die Mischung auf Raumtemp. und arbeitete 30 min später analog dem ersten Ansatz auf. Man erhielt 0.500 g (99 %) **160d** als gelbliche Kristalle. Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte eine beachtliche Reinheit des Rohproduktes. Der Versuch, **160d** durch Umkristallisieren aus Pentan oder Ether weiter zu reinigen, führte zur Polymerisation.

160d :

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.08 - 1.70$ (m; 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 1.20 (s; 3 H, CH_3), 3.48 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.70 (s; 2 H, CH_2OPh), 6.65 - 7.18 (m; 5 H, Phenyl-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.39$ (q; CH_3), 19.11 (t; C-4), 19.48 (s; C-1, C-7), 20.72, 20.84 (t; C-3, C-5), 66.09 (t; CH_2OPh), 80.39, 81.45 (d; C-2, C-6), 86.57 (s; C-8), 114.98, 120.94, 129.55 (d; Phenyl-C), 159.56 (s; Phenyl-C).

6.2.14. Versuch der Synthese von 4-(8-Methyltetracyclo- [5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan-8-yl)butan-2-on (**160e**)

1.00 g (2.52 mmol) **137f** in 25 ml Ether und 2.58 mmol MeLi in 5 ml Ether wurden analog 6.2.13 bei -78°C umgesetzt und aufgearbeitet. Die NMR-Spektren des Rohproduktes zeigten neben unverbrauchtem **137f** eine große Zahl undefinierter Signale, die einen Angriff von MeLi an die Carbonylfunktion vermuten ließen. Die Bildung von **160e** konnte anhand der Spektren weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden.

6.3. Gekoppelte [1.1.1]Propellane

6.3.1. Synthese von *cis*-1,2-Di(7-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethen (53c)

12.0 ml (19.2 mmol) BuLi, 2.00 g (9.40 mmol) **53a** und 4.50 g (19.1 mmol) TosBr wurden, wie unter 6.2.1. beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt, dessen Destillation im Hochvak. (10⁻⁶Torr) bei einer Badtemp. von 80 - 100 °C 1.50 g (43%) **53c** als gelbliches Öl lieferte.

53c :

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 2.88 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2"-H, 6"-H), 5.48 (s; 2 H, 1-H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.05 (t; C-3', C-5', C-3", C-5"), 20.35 (t; C-4', C-4"), 23.11 (s; C-1', C-1"), 31.14 (s; C-7', C-7"), 52.13 (d; C-2', C-6', C-2", C-6") 127.49 (d; C-1, C-2).

MS (70 eV): m/e = 372, 370, 368 (M⁺, 1%, 4%, 1%), 291, 289 (4), 254, 252 (16), 210 (18), 200 (80), 155 (80), 91 (100).

C₁₆H₁₈⁷⁹Br₂ Ber. 367.97755 Gef. 367.980 (MS)

6.3.2. Synthese von 1,2-Di(7-bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)ethin (**66c**)

Von 21.0 ml (33.6 mmol) BuLi entfernte man das Hexan im Vak. und nahm den Rückstand in 25 ml Ether auf. Diese Lösung tropfte man innerhalb 1 h zu 3.40 g (16.2 mmol) **66a** in 10 ml Ether. Das nach 2 d bei Raumtemp. erhaltene Anion wurde mit 7.62 g (32.4 mmol) TosBr gemäß 6.2.1. umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung lieferte ein kristallines Rohprodukt, das aus Ether umkristallisiert wurde. Man erhielt 2.51 g (42 %) **66c** als weiße Kristalle mit Schmp. 119 - 123 °C.

66c :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (m; 12 H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂, 3''-H₂, 4''-H₂, 5''-H₂), 2.93 (m; 4 H, 2'-H, 6'-H, 2''-H, 6''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.63$ (s; C-1', C-1''), 19.69 (t; C-3', C-5', C-3'', C-5''), 19.87 (t; C-4', C-4''), 31.47 (s; C-7', C-7''), 77.21 (s; C-1, C-2).

MS (70 eV): $m/e = 370, 368, 366$ (M^+ , 50 %, 100 %, 50 %), 193 (64), 179 (86), 165 (93), 158 (50), 152 (43), 128 (64), 115 (71), 91 (70).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ Ber. C 52.20 H 4.38

Gef. C 52.88 H 4.44

Ber. 367.95983 Gef. 367.959 (MS).

6.3.3. Addition von Iod an 53c

1.00 g (2.70 mmol) **53c** in 10 ml Ether verstzte man mit einer Lösung von 0.690 g (2.70 mmol) Iod in 10 ml Ether. Während der Zugabe fiel bereits ein weißer Niederschlag aus. Nach beendigter Iodierung engte man die Reaktionslösung auf ca. 10 ml ein, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Ether. Nach dem Trocknen im Hochvak. (10^{-3} Torr) erhielt man 1.10 g (65 %) an 8,8'-Bis(6-*endo*-iod-6-*exo*-brom-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (**147c**) als weißes Pulver. **147c** zersetzte sich bei 115 °C unter Iodabspaltung. Die Löslichkeit von **147c** in den für die NMR-Spektroskopie üblichen Solvenzien war so gering, daß lediglich ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum möglich war.

147c :

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15 - 1.68$ (m; 4 H, 3-H₂, 3'-H₂), 1.98 - 2.28 (m; 8 H, 2-H₂, 4-H₂, 2'-H₂, 4'-H₂), 3.15 - 3.63 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 6.00 (s; 2 H, 8-H, 8'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{I}_2$ Ber. C 30.80 H 2.91

Gef. C 31.04 H 2.87

6.3.4. Additon von Iod an 66c

1.00 g (2.72 mmol) **66b** in 15 ml Ether versetzte man mit einer Lösung von 1.38 g (5.44 mmol) Iod in 15 ml Ether. Die Iodlösung entfärbte sich bis zum letzten Tropfen und es fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde auf ca. 10 ml eingengt, der Feststoff abfiltriert und mit Ether gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvak. (10^{-3} Torr) erhielt man 1.7 g (70 %) an 8,8'-Bis(6-*endo*-iod-6-*exo*-brom-8-iod-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan) (**170**) als weißes Pulver. **170** zersetzte sich bei 170 - 172 °C unter Iodabspaltung. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **170** wurde nur ein ^1H -NMR-Spektrum erhalten.

170 :

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 135 - 1.70 (m; 4 H, 3- H_2 , 3'- H_2), 1.90 - 2.45 (m; 8 H, 2- H_2 , 4- H_2 , 2'- H_2 , 4'- H_2), 3.05 - 3.50 (m; 4 H, 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{I}_4$	Ber.	C	21.94	H	1.84
	Gef.	C	22.10	H	1.81

6.3.5. 8,8'-Bis(tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan) (**167**)

Analog der Synthese von **160d** wurden 1.00 g (1.60 mmol) **147c** in 30 ml Ether mit 4.80 mmol MeLi in 5 ml Ether bei -78 °C umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Man erhielt 0.320 g (94 %) **167** als weißen Feststoff. Beim Versuch, **167** aus Pentan oder Ether umzukristallisieren, polymerisierte der größte Teil von **167**, obwohl die entgasteten Lösungsmittel unter Stickstoff aufkondensiert wurden. In einem zweiten Ansatz, mit 0.700 g (1.12 mmol) **147c** und 3.36 mmol MeLi, wurde das Lösungsmittel nach der üblichen Aufarbeitung nicht vollständig im Vak. entfernt, sondern lediglich auf ca. 10 ml eingengt und im Eisschrank auf -20 °C gekühlt. Nach etwa 2 h fielen aus der Lösung Kristalle aus. Das Lösungsmittel wurde abpipettiert und die Kristalle bei -78 °C durch Auf-

kondensieren von Ether gewaschen und im Hochvak. (10^{-3} Torr) getrocknet. Auf diese Weise konnte 150 mg reines **167** erhalten werden. In kristalliner Form war **167** selbst für mehrere Stunden an Luft stabil. Unter Stickstoff schmilzt **167** bei $70 - 73^{\circ}\text{C}$. Der Versuch, **167** im Hochvak. (10^{-6} Torr) zu destillieren, scheiterte. Man erhielt lediglich einen polymeren Rückstand.

167 :

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.90 - 1.70$ (m; 12 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2 , 3'- H_2 , 4'- H_2 , 5'- H_2), 2.13 (s; 2 H, 8-H, 8'-H), 2.50, 4.10 (m; 4 H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.02$ (s; C-1, C-7, C-1', C-7'), 19.32 (t; C-4, C-4'), 20.45 (t; C-3, C-5, C-3', C-5'), 75.15 (d; C-8, C-8'), 82.02, 87.14 (d; C-2, C-6, C-2', C-6').

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$	Ber.	C	91.37	H	8.63
	Gef.	C	91.08	H	8.57

6.3.6. Versuch der Synthese von 8,8'-Bis(8-methylen-tetracyclo-[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}])octan (**168**)

1.00 g (1.14 mmol) **170** in 25 ml Ether und 4.62 mmol MeLi in 5 ml Ether wurden analog 6.3.5. umgesetzt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt bestand aus einem undefinierten Produktgemisch. Die NMR-Spektren zeigten keinen Hinweis auf **168**.

Anhang

Röntgenstrukturanalyse des gekoppelten [1.1.1]-Propellans 167

Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Dr. K. Polborn (Institut für Organische Chemie der Universität München) durchgeführt und ausgewertet.

167 : Monoklinische Raumgruppe $C2/C$, $a = 15.176(2) \text{ \AA}$, $b = 9.131(2) \text{ \AA}$, $c = 9.682(2) \text{ \AA}$, $\beta = 122.32(2)^\circ$, $V = 1133.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calcd}} = 1.23 \text{ g/cm}^{-3}$ für $M = 210.32$. Die Struktur wurde auf einem Nonius-Enraf CAD4 Einkristalldiffraktometer mit Molybdän k_α -Strahlung erstellt und mit dem Programm MULTAN gelöst. Es wurden 1029 von 1845 Reflexe zur Verfeinerung verwendet. Der entgültige R-Wert betrug 0.039.

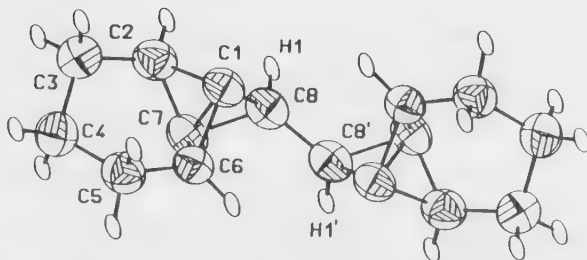


Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

Atom	x	y	z	B(A ²)
C1	0.52089(5)	0.3083(1)	0.4307(2)	4.28(3)
C2	0.55621(3)	0.2272(2)	0.5888(2)	4.87(3)
C3	0.62225(6)	0.3033(2)	0.7505(2)	5.42(4)
C4	0.72272(6)	0.3612(2)	0.7711(2)	5.34(4)
C5	0.70188(5)	0.4311(2)	0.6151(1)	4.94(3)
C6	0.62956(7)	0.3387(1)	0.4681(2)	4.16(3)
C7	0.60452(4)	0.1821(1)	0.4919(2)	4.35(3)
C8	0.50200(6)	0.1724(1)	0.3288(2)	4.52(3)
H1	0.4562(7)	0.104(1)	0.333(1)	1.8(1)*
H2	0.6347(7)	0.354(1)	0.370(1)	1.0(1)*
H3	0.7673(6)	0.443(1)	0.618(1)	2.4(2)*
H4	0.6679(5)	0.531(2)	0.601(1)	2.6(3)*
H5	0.7712(6)	0.273(2)	0.790(1)	3.4(3)*
H6	0.7554(8)	0.433(1)	0.861(1)	3.5(3)*
H7	0.6391(8)	0.233(2)	0.846(1)	4.4(3)*
H8	0.5836(7)	0.386(2)	0.759(1)	3.4(3)*
H9	0.5032(8)	0.156(1)	0.577(1)	2.6(2)*

Starred atoms were refined isotropically.

Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as:

$$(4/3) * [a^2AB(1,1) + b^2AB(2,2) + c^2AB(3,3) + ab(\cos \gamma)AB(1,2) + ac(\cos \beta)AB(1,3) + bc(\cos \alpha)AB(2,3)]$$

Table of Bond Distances in Angstroms

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
C1	C2	1.517(2)	C3	C4	1.522(1)	C5	H3	0.983(7)
C1	C6	1.513(2)	C3	H7	1.040(9)	C5	H1	1.021(8)
C1	C7	1.5769(9)	C3	H8	0.990(8)	C6	C7	1.529(1)
C1	C8	1.515(2)	C4	C5	1.512(1)	C6	H2	1.002(6)
C2	C3	1.505(1)	C4	H5	1.040(9)	C7	C8	1.515(1)
C2	C7	1.524(1)	C4	H6	0.984(9)	C8	C8	1.494(2)
C2	H9	0.992(8)	C5	C6	1.508(2)	C8	H1	0.955(7)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Table of Bond Angles in Degrees

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
C2	C1	C6	95.51(7)	C4	C3	H8	108.7(5)	C1	C6	H2	115.2(4)
C2	C1	C7	58.97(5)	H7	C3	H8	105.9(7)	C5	C6	C7	119.72(7)
C2	C1	C8	95.66(6)	C3	C4	C5	110.79(8)	C5	C6	H2	115.4(4)
C6	C1	C7	59.24(4)	C3	C4	H5	108.7(4)	C7	C6	H2	115.1(4)
C6	C1	C8	96.20(6)	C3	C4	H6	110.3(5)	C1	C7	C2	58.54(5)
C7	C1	C8	58.66(4)	C5	C4	H5	104.4(4)	C1	C7	C6	58.30(4)
C1	C2	C3	120.25(8)	C5	C4	H6	109.7(5)	C1	C7	C8	58.62(4)
C1	C2	C7	62.49(6)	H5	C4	H6	112.9(6)	C2	C7	C6	94.63(6)
C1	C2	H9	112.2(5)	C4	C5	C6	111.46(8)	C2	C7	C8	95.37(6)
C3	C2	C7	119.58(8)	C4	C5	H3	110.5(4)	C6	C7	C8	95.56(6)
C3	C2	H9	118.0(4)	C4	C5	H4	109.1(4)	C1	C8	C7	62.72(5)
C7	C2	H9	112.4(4)	C6	C5	H3	107.7(4)	C1	C8	C8	123.76(4)
C2	C3	C4	111.21(8)	C6	C5	H4	108.4(4)	C1	C8	H1	113.6(4)
C2	C3	H7	110.4(5)	H3	C5	H4	109.9(6)	C7	C8	C8	121.53(9)
C2	C3	H8	110.3(4)	C1	C6	C5	118.58(7)	C7	C8	H1	111.1(4)
C4	C3	H7	110.2(5)	C1	C6	C7	62.46(5)	C8	C8	H1	114.3(4)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Table of General Displacement Parameter Expressions - U's

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C1	0.0473(2)	0.0497(8)	0.0626(6)	0.0088(4)	0.0274(4)	0.0055(6)
C2	0.0561(3)	0.0615(8)	0.0690(5)	-0.0022(5)	0.0345(4)	0.0065(7)
C3	0.0678(6)	0.077(1)	0.0650(7)	0.0016(5)	0.0384(5)	0.0023(7)
C4	0.0657(3)	0.073(1)	0.0607(7)	-0.0027(5)	0.0317(5)	-0.0071(7)
C5	0.0573(3)	0.0624(9)	0.0658(6)	-0.0072(5)	0.0314(5)	-0.0069(7)
C6	0.0476(2)	0.0521(7)	0.0577(6)	-0.0011(4)	0.0276(4)	0.0020(6)
C7	0.0476(3)	0.0466(7)	0.0614(7)	0.0088(4)	0.0225(5)	0.0055(6)
C8	0.0518(2)	0.0472(6)	0.0676(7)	-0.0034(6)	0.0286(5)	0.0040(6)

The form of the anisotropic displacement parameter is:

$\exp[-2\pi i^2(h^2a^2U(1,1) + k^2b^2U(2,2) + l^2c^2U(3,3) + 2hkaU(1,2) + 2hlaU(1,3) + 2klbU(2,3))]$ where a,b, and c are reciprocal lattice constants.

Table of Least-Squares Planes

The equation of the plane is of the form: $Ax + By + Cz - D = 0$

where A,B,C & D are constants and x,y & z are orthogonalized coordinates.

Plane No.	A	B	C	D	Atom	x	y	z	Distance	Esd
-----Atoms in Plane-----										
1	-0.5462	-0.6698	-0.5031	-6.7586	C1	5.6757	2.8154	3.5244	0.000	0.001
					C2	5.3938	2.0742	4.8173	0.000	0.001
					C7	6.6283	1.6626	4.0250	0.000	0.001
-----Atoms in Plane-----										
2	0.2394	-0.2135	-0.9472	-2.5807	C1	5.6757	2.8154	3.5244	0.000	0.001
					C6	7.1316	3.0922	3.8300	0.000	0.001
					C7	6.6283	1.6626	4.0250	0.000	0.001
-----Atoms in Plane-----										
3	0.7760	0.4487	-0.4434	4.1048	C1	5.6757	2.8154	3.5244	-0.000	0.001
					C7	6.6283	1.6626	4.0250	-0.000	0.001
					C8	5.9168	1.5742	2.6902	-0.000	0.001

Dihedral Angles Between Planes:

Plane No.	Plane No.	Dihedral Angle
1	2	60.74 ± 0.10
1	3	120.09 ± 0.09
2	3	59.34 ± 0.10

Zusammenfassung

1. Durch Umsetzung der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl-lithium-Verbindungen **1b** und **6b** mit stöchiometrischen Mengen an $(PPh_3)_2NiCl_2$ wurde ein neuer Weg zu den gekoppelten Tricycloheptanen **8a** und **8b** gefunden. Als Zwischenstufen ließen sich die Ni-Alkylkomplexe **7a** und **7b** postulieren.
2. Die Grignard-Verbindung **1c** konnte in einer Ni-katalysierten Reaktion mit Aryl-, Heteroaryl-, Alkenyl- und Alkynylhalogeniden gekoppelt werden. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde diese Reaktion zu einer brauchbaren Synthese für Aryl-, Alkenyl- und Alkynyl-Derivate von **1a** und **2a** ausgebaut. Die meisten dieser Derivate konnten mit BuLi am zweiten Brückenkopf deprotoniert werden und standen somit für eine nochmalige Kopplung zur Verfügung. Zahlreiche 1,7-disubstituierte Aryl-, Alkenyl- und Alkynyltricycloheptane wurden auf diese Weise synthetisiert. Erfolgreich war diese Kopplung auch mit 1,1- und 1,2-Dichlorethen zu **49a** und **53a**. Mit Hilfe von Dioxan konnte bei der Umsetzung mit 1,2-Dichlorethen das Produktverhältnis der Mono- und Disubstitution gesteuert werden.
3. Der Einsatz von Pd-Phosphin-Komplexen als Katalysatoren für eine Kopplung von **1c** mit sp^2 -Halogeniden ergab nur unbefriedigende Resultate. Lediglich für eine spezifische Monosubstitution von 1,2-Dibrombenzol durch **1c** zu **81** waren diese Katalysatoren geeignet.
4. Die Wechselwirkung der Bicyclobutan-Zentralbindung mit olefinischen Substituenten in Alkenyltricycloheptanen wurde mittels UV-Spektroskopie untersucht. Eine deutliche Rot-Verschiebung der olefinischen Absorption in 1- und 1,7-Alkenyl-substituierten Derivaten von **1a** deutete eine konjugative Wechselwirkung der Zentralbindung mit dem π -System der Olefinsubstituenten an.

5. Durch Gasphasenthermolyse war eine Isomerisierung der meisten Alkenyltricycloheptane in die Olefin-substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-ene möglich. Eine bemerkenswerte Folge-reaktion trat bei der Thermolyse des Bisolefins **42** auf. Das primär gebildete Bicyclohepten **89** ergab unter den Reaktionsbedingungen einen elektrocyclischen Ringschluß zu dem Di-exo-methylencyclobutan-Derivat **90**. Dieser Ringschluß konnte für eine neue Benzocyclobuten-Synthese eingesetzt werden. Bei 400 °C erhielt man aus dem halogenierten Olefin **55** das Benzocyclobuten **95**. Einen gleichfalls neuen Zugang zu 2,3-Olefin-substituierten Cyclohexa-1,3-dienen fand man mit der Thermolyse des Tricyclohexans **43**.
6. Bisaryl- und Bisalkenyl-Derivate von **1a** eigneten sich für eine photochemische Isomerisierung. Die Bestrahlung von **42**, **22** und **29** ergab die 1,6-disubstituierten Bicyclo[3.2.0]heptene **107**, **108** und **109**. Die Lage der Substituenten in **109** bestätigte eine, für diese Isomerisierungen angenommene, zwitterionische Öffnung der Zentralbindung des Bicyclobutan-Gerüsts. Das Tricyclohexan **43** konnte ebenfalls photolytisch umgelagert werden. Eine Produktidentifizierung des einheitlichen Photolysematerials gelang aber nicht.
7. Eine gezielte Isomerisierung der Olefin-Derivate **49a** und **54a** zu Methylencyclohexenen konnte durch Einsatz des Rh-Katalysators **118** erreicht werden. Während bei **54a** eine stufenweise Umlagerung zu **120** und **121** möglich war, isomerisierte **49a** lediglich zu **122**.
8. Die Dibromcarben-Addition an **12a** und **38a** ergab die Cyclopropan-Derivate **128** und **129**. **129** konnte über einen Halogen-Metall-Austausch in das Allen **134** umgewandelt werden. **134** war das erste Allen-Derivat eines Tricycloheptans.

9. Eine einfache Synthese von *exo*-Methylenorpinanen erbrachte die Addition von Iod an Alkenyl- und Alkinyltricycloheptane. Ein Vergleich mit radikalischen Additionen an Alkenyltricycloheptanen, sowie die Ergebnisse der Umsetzung von **12a** mit Iodmonochlorid, legten den Schluß nahe, daß Additionen von Iod an Olefin-Derivate von **1a** über einen ionischen Mechanismus ablaufen. Gekoppelte Methylenorpinane wurden durch Umsetzung von Iod mit **53a** oder **66c** erhalten. Eine Möglichkeit der Darstellung von Di-*exo*-methylenorpinanen war die Iod-Addition an das Bisolefin **42**.
10. Die Darstellung von Methylenorpinanen erlaubte einen neuen Syntheseweg zu substituierten [1.1.1]Propellanen. Durch Reaktion von Iod mit dem Bromolefin **12d** erhielt man eine Carbenoid-Vorstufe, aus der die Synthese der substituierten [1.1.1]-Propellane **160c** und **160d** möglich war. Nach dem gleichen Schema glückte erstmals die Synthese eines gekoppelten [1.1.1]Propellans. Die Addition von Iod an **53c**, gefolgt von einer Umsetzung mit MeLi, erbrachte nahezu quantitativ das gekoppelte [1.1.1]Propellan **167**. Es war möglich, von **167** eine Röntgenstruktur zu erhalten und somit einen weiteren Beitrag zur Strukturklärung von [1.1.1]Propellanen zu liefern.

Literaturverzeichnis

1. K.B. Wiberg und R.P. Ciula, J.Am.Chem.Soc. **81**, 5261 (1959).
2. W.R. Moore, H.R. Ward und R.F. Merrit, J.Am.Chem.Soc. **83**, 2019 (1961).
3. M. Christl und G. Brüntrup, Chem.Ber. **107**, 3908 (1974).
4. G.L. Closs und R.B. Larrabee, Tetrahedron Lett. **1965**, 287.
5. G.L. Closs und L.E. Closs, J.Am.Chem.Soc. **85**, 2022 (1963).
6. B.A. Kazansky, Yu. N. Bubnov, S.V. Zotova, N.M. Abramova, V.G. Kiselev und B.M. Mikhailov, Tetrahedron Lett. **1974**, 567.
7. H.G. Zoch, Dissertation, Univ. München (1982)
8. G. Szeimies, F. Phillipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.
9. H.G. Zoch, E. Kinzel und G. Szeimies, Chem.Ber. **114**, 968 (1981).
10. U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. van Meersche, G. Germain und J.P. Declercq, Nov. J. Chim. **3**, 357 (1979).
11. G. Szeimies, O. Baumgärtel und J. Harnisch, J.Am.Chem.Soc. **99**, 5183 (1977).
12. H. Heilmaier, Diplomarbeit, Univ. München 1980.
13. a) B.H. Lipshutz, D. Parker und J.A. Kozlowski, J.Org.Chem. **48**, 3334 (1983).
b) G.M. Whitesides, W.F. Fischer Jr., J. san Filippo Jr., R.W. Bashe und H.O. House, J.Am.Chem.Soc. **91**, 4871 (1968).
14. M. Pomerantz und E.W. Abrahamson, J.Am.Chem.Soc. **88**, 3970 (1966).
15. J. Tsui, Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975).
16. K.C. Bishop, Chem. Rev. **76**, 461 (1976).
17. R. Noyori, T. Suzuki, Y. Kumagai und H. Takaya, J.Am.Chem. Soc. **93**, 5894 (1971).
18. a) T. Butkowskyj-Walkiw, Dissertation, Univ. München (1985).
b) G. Kottirsch, Diplomarbeit, Univ. München (1986).

19. G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, *Comprehensive Organometal. Chem.*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt 1982, Nickel Kap. 37.4.
20. J.M. Coronas und J. Sales, *J. Organomet. Chem.* **94**, 104 (1975).
21. T.T. Tsou und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7546 (1979).
22. C.S. Cundy, *J. Organomet. Chem.* **69**, 305 (1974).
23. Ei-Ichi Negishi, *Acc. Chem. Res.* **15**, 340 (1982).
24. R.J.P. Corriu und J.P. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.
25. K. Tamao, K. Sumitani und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4374 (1972).
26. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato und M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1958 (1976).
27. M. Kumada, *Pure and Appl. Chem.* **52**, 669 (1980).
28. a) M. Uchino, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* **24**, C 43 (1970).
b) D.G. Morell und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7262 (1975).
29. P.W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel Vol. I*, S. 160, Academic Press, New York (1974).
30. V.V. Razin und M.V. Eremenko, *Zh. Org. Khim.* **14**, 1475 (1978).
31. A.F. Hollemann und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1976). S.686.
32. *ibid.* S.688.
33. 10 g Titriplex III in 300 ml dest. H₂O, mit 2 N Natronlauge auf pH 8 eingestellt.
34. M. Kumada, K. Tamao und K. Sumitani, *Org. Synthesis* **58**, 127 (1978).
35. K. Ziegler und H. Zeiser, *Chem. Ber.* **63**, 1847 (1930).
36. H. Gilman und D. A. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1870 (1949).
37. A.- D. Schlüter, Dissertation, Univ. München (1984).
38. A. Minato, K. Suzuki, K. Tamao und M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 511.
39. R.T. Waltman und J. Bargon, *Tetrahedron* **40**, 3963 (1984).

40. B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1974), S.96 ff.
41. G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 243.
42. K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **55**, C 91 (1973).
43. W. Schlenk und W. Schlenk, *Chem. Ber.* **62**, 920 (1929).
44. a) S.J. Christol und R.S. Bly Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4027 (1961).
b) S.J. Christol und C.A. Whittemore, *J. Org. Chem.* **34**, 705 (1969).
45. *Organic Synthesis*, V, 923.
46. a) H. Buchert und W. Zeil, *Spectrochim. Acta.* **18**, 1043 (1962).
b) *Organic Synthesis*. Vol. 65, S. 61 (1987).
47. U. Szeimies-Seebach, A. Schöffner, R. Römer und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **114**, 925 (1981).
48. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984), S. 144.
49. B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1974), S.89 ff.
50. R. Eastmond und O.R.M. Walton, *Tetrahedron* **28**, 4597 (1972).
51. J.A. Miller und G. Zweifel, *Synthesis* **1983**, 128.
52. A. Minato, K. Tamao, T. Hayashi, K. Suzuki und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 845.
53. A. Minato und K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1257 (1987).
54. T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi und K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 158 (1984).
55. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984), S. 129 ff.
56. K.B. Wiberg, G.M. Lampman, R.P. Ciula, D.S. Connor, P. Schertler und J. Lavnaish, *Tetrahedron* **21**, 2749 (1965).
57. a) S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 945.
b) S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 735 (1964).
c) A.M. Small, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2091 (1964).

58. M. Hesse, H. Maier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984) S.14 ff.
59. R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew.Chem.* **81**, 797 (1969).
60. G.L. Closs und P.E. Pfeffer, *J.Am.Chem.Soc.* **90**, 2452 (1968).
61. K.B. Wiberg und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235.
62. O.L. Chapman, D.J. Pastro, G.W. Borden und A.A. Griswold, *J.Am.Chem.Soc.* **84**, 1220 (1962).
63. M. Christl, U. Heinemann und W. Kristof, *J.Am.Chem.Soc.* **97**, 2299 (1975).
64. P.B. Shelvin und M.L. McKee, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 1666 (1988).
65. H.-G. Zoch, *Diplomarbeit*, Univ. München (1979).
66. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984), S. 136.
67. R.R. Jones und R.G. Bergman, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 660 (1972).
68. J.F. Harris, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1359.
69. A.F. Becknell, J.A. Berson und R. Srinivasan, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 1076 (1985).
70. K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui und T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2441.
71. K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui und T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4385.
72. P. Gassman und T.J. Atkins, *J.Am.Chem.Soc.* **93**, 1042 (1971).
73. K.-D. Baumgart, *Dissertation*, Univ. München (1983).
74. W.R. Moore, K.G. Taylor, P. Müller, S.S. Hall und Z.L.F. Gaibel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2365.
75. L.S. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2361.
76. E.K. Dehmlow und G.C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 563.
77. J.E. Jackson, G.B. Mock, M.L. Tetef, G.X. Zheng und M. Jones Jr., *Tetrahedron* **41**, 1453 (1985).
78. B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig (1974), S.165 ff.
79. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1984), S. 133.

80. S. Mazur, A.A. Schröder und M.C. Wiess, *J.Chem.Soc.,Chem. Commun.*, **1977**, 262.
81. K.B. Wiberg und G. Szeimies, *J.Am.Chem.Soc.* **92**, 571 (1970).
82. J. Morf, Dissertation, Univ. München (1988).
83. S. Hoz, M.Livneh und D. Cohen, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 5149 (1987).
84. K.B. Wiberg und B.A. Hess, *J.Org.Chem.* **31**, 2250 (1966).
85. J. Harnisch und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 247.
86. Franziska Ernst, persönliche Mitteilung.
87. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977), Bd. V 2a, S. 1064.
88. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1951), Bd. 7/1, S. 211.
89. H.G. Zoch, G. Szeimies, T. Butkowskyj, M.van Meersche, G. Germain und J.-P. Declercq, *Chem.Ber.* **114**, 3896 (1981).
90. T. Butkowskyj-Walkiw und G. Szeimies, *Tetrahedron* **42**, 1845 (1986).
91. M.D. Rausch, W.H. Born und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **141**, 299 (1977).
92. F.H. Walker und K.B. Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 6410 (1982).
93. K. Semmler, G. Szeimies und J. Belzner, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 6410 (1985).
94. J. Belzner und G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 3099.
95. B. Gareiß, persönliche Mitteilung.
96. W. Schmid, Diplomarbeit, Univ. München (1987).
97. I. Flemmig, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto (1976), S. 115.
98. K. Semmler, Dissertation, Univ. München (1986).
99. W. Schmid, persönliche Mitteilung.
100. E.C. Ashby, R.N. De Priest, A.B. Goel, B. Wenderoth und T.N. Pham, *J.Org.Chem.* **49**, 3545 (1984).
101. J. Belzner, Dissertation, Univ. München (1988).
102. P. Seiler J.P. Dunitz, J. Belzner und G. Szeimies, unveröffentlicht.

103. K.B. Wiberg, W.P. Dailey, F.H. Walker, S.T. Wadell, C.S. Crocker und M.J. Newton, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 7247 (1985).
104. L. Hedberg und K.J. Hedberg, *J.Am.Chem.Soc.* **107**, 7257 (1985).
105. M.D. Newton und J.M. Schulman, *J.Am.Chem.Soc.* **94**, 773 (1972).
106. K.B. Wiberg, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, 1227 (1983).
107. P. Chakrabarti, P. Seiler, J.D. Dunitz, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, *J.Am.Chem.Soc.* **103**, 7378 (1981).
108. O. Bastiansen und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **78**, 142 (1966).
109. W. Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1959), Bd. I/2, S. 765; A. Weiss und E.S. Proskauer in "Techniques of Chemistry", Interscience, New York (1955), Bd. 7.
110. W. Hewertson und H.R. Watson, *J.Chem.Soc.* **1962**, 1490.
111. T. Yoshida, M. Iwamoto und S. Yuguchi, *Chem. Abstr.* **68**, 105358e (1968).
112. G.R.van Hecke und W. DeW. Horrocks Jr., *J.Inorg. Chem.* **5**, 1968 (1966).
113. L.M. Venanzi, *J.Chem.Soc.* **1958**, 719.
114. H. Itatani und J.C. Bailar, *J.Am. Oil. Chem. Soc.* **44**, 147 (1967).
115. Durch Ligandenaustausch an Dichlordi(benzonitril)Pd(II) J.R. Doyle, P.E. Slack und H.B. Jonassen, *Inorg. Synth.* **6**, 216 (1960).
116. L. Summers, R.H. Uloth und A.Holmes, *J.Am.Chem.Soc.* **77**, 3604 (1955).
117. U. Heywang, Diplomarbeit, Univ. München (1987).
118. A. Maier, persönliche Mitteilung.
119. Ch. Dufraisse und J.E. Viel, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 877 (1937).
120. P.D. Bartlett und L.J. Rosen, *J.Am.Chem.Soc.* **64**, 543 (1942).
121. M. Al. Favorsky, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 1727 (1936).

Lebenslauf

Geburtsdatum :	10. November 1958
Geburtsort :	Erding
Eltern :	Georg Kottirsch, Angestellter Erika Kottirsch, geb. Kaiser
Schulbesuch :	1965 - 1969 Volksschule Erding 1969 - 1975 Realschule Erding Juli 1975 Mittlere Reife 1975 - 1977 Chemieschule Dr. E. Elhardt Oktober 1977 chem. tech. Assistent 1977 - 1979 Berufsoberschule Juni 1979 fachgeb. Hochschulreife
Zivildienst :	1979 - 1980 München
Studium :	1980 - 1986 Chemiestudium an der Universität München Mai 1983 Vordiplom-Prüfung Mai 1985 Hauptdiplom-Prüfung August 1985 - Februar 1986 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München Februar 1986 - Februar 1988 Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher Werdegang :	August 1985 - Januar 1986 Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München seit Februar 1986 Vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München

